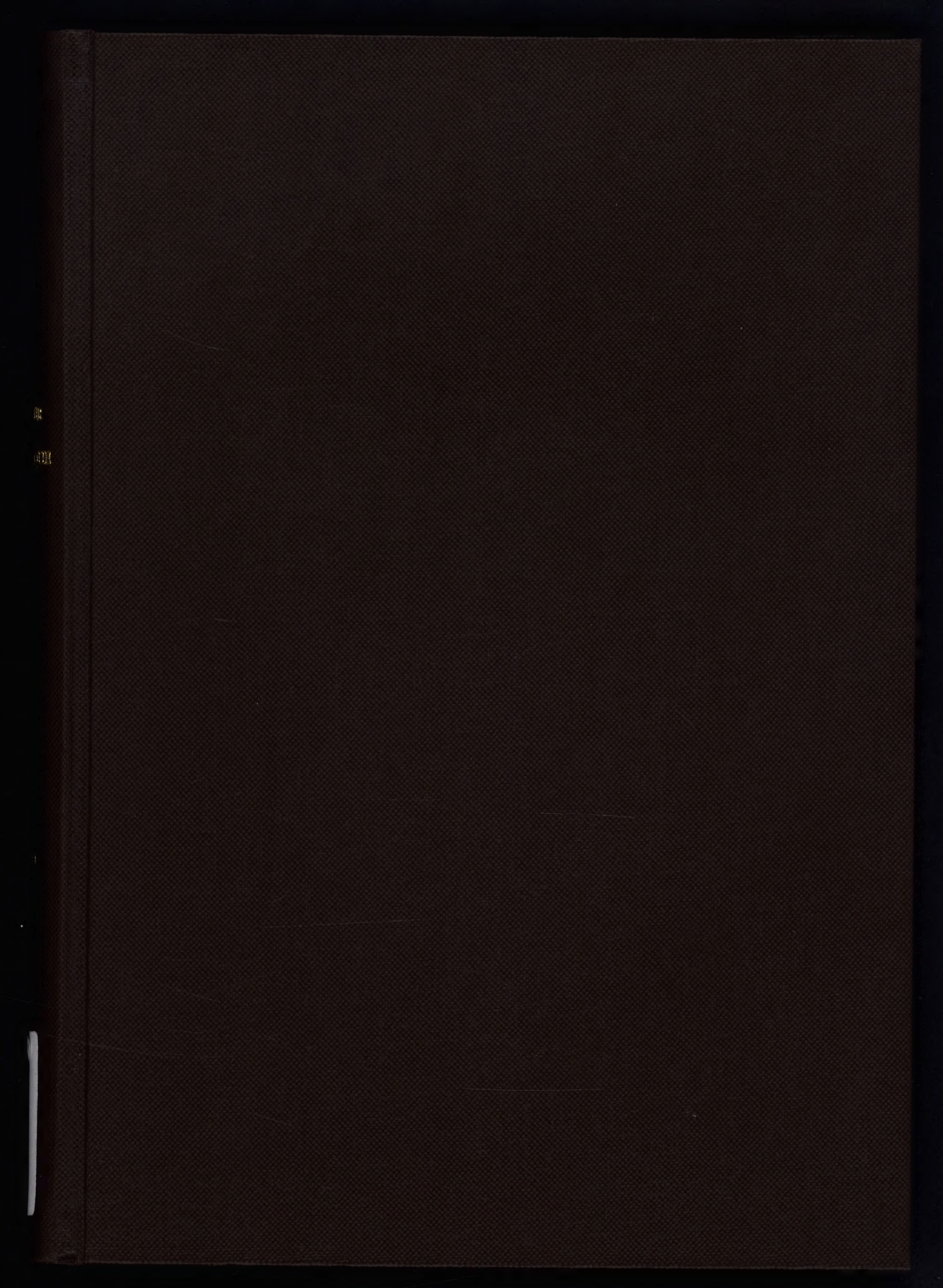


LE
MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e]. — I[re] PARTIE

SOIXANTE-DIXIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

70
1909

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ABT (Cernay).
ARTH (Nancy).
AUZENAT (Paris).
BACH (Genève).
BELTZER (F.) (Paris).
BERNARD (Belfort).
BIGOT (Paris).
BREUIL (Paris).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAFFIN (A.) (Paris).
CAMPAGNE (Paris).
CAMPREDON (St-Nazaire)
CAZENEUVE (Lyon).
CHARABOT (Paris).
CHARON (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DANNEEL (Aix-la-Chapelle)
DAUM (Nancy).
DIDIER (Paris).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
ELIASBERG (Minsk).
FRIDERICH (Paris).
GEORGE (H.) (Genève).
GERBER (Clermt-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Soleure).
GOURWITSCH (L.) Thann
GUÉDRAS (St-Yuéry).
GUILLET (L.) (Paris).
GRANDMOUGIN (Zurich)
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HUBERT (Dr) (Béziers).
JANDRIER (PeaceDaleR.I)
KERSHAW (Liverpool).
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
LOOS (Pont-Audemer).
MARCH (Paris).
MARMIER (Dr) (Aixe).
MEEUS (de) (Milltown, N.Y.)
METTLER (Bozel).
MICHEL (Mulhouse).
MINET (Ad.) (Paris).
NAMIAS (Rod.) (Milan).
NAUDIN, Arques-la-Bataille
NŒLTING (Mulhouse).
NUTH (Dr) (Paris).
PETIT (Nancy).
PFISTER (Lyon).
PRUD'HOMME (Paris).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
RUGGERI (Gênes)
SCHELL (Le Hâvre).
SIMON (L.) (Paris).
SEYEWETZ (Lyon).
SUAIS (Paris).
TÉTRY (Nancy).
THABUIS (Paris).
TIFFENEAU (Paris).
TIXIER (Paris).
TORTELLI (Gênes).
TRAUTMANN (Mulhouse)
VÈZES (Bordeaux).
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Lille).
WILD (Mulhouse).

TOME SOIXANTE-DIXIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1909

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIIIe. — Ire PARTIE

PARIS
CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE
12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 805 — JANVIER — Année 1909

L'ERREUR CONSTANTE OU RÉSIDUELLE DES TRAVAUX DE LABORATOIRE DANS LA DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES VÉRITABLES

A quelli, i quelli con gran brevità e chiarezza mostrono le falacie di proposizioni stati communemente tenute per vere dall'universale, danno assai comportabile sarebbe il reportane solamente disprezzo in luogo di agradimento.

GALILEO, *Due nuove scienze, giorn. III, Salv. 8* (1).

Par **M. G.-D. Hinrichs**

Les conclusions finales de mon travail étendu publié dans le *Moniteur Scientifique* de novembre **1907**, mars et mai **1908**, accentuent bien la distinction importante entre la *distance la plus courte* et l'*écart* du nombre rond des poids atomiques ; mais en lisant ces mémoires après leur impression, j'ai dû constater que je n'ai pas assez soigneusement observé cette distinction dans la discussion des déterminations expérimentales, même en admettant que je n'avais pas encore obtenu le secours des erreurs résiduelles dont l'importance a été accentuée en plusieurs endroits dans ces mémoires.

Le calcul des erreurs résiduelles étant fini, je vois bien que la probabilité tirée dans la septième conclusion (*Moniteur Scientifique*, mai **1908**) n'est pas générale, mais imposera une légère modification, une approximation secondaire aux valeurs de quelques poids atomiques en nombre ronds (dits absolus).

Voilà évidemment *des perturbations* entrevues déjà dans une de mes premières publications sur les poids atomiques (2).

Ces modifications n'ébranlent point la commensurabilité des poids atomiques et ne diminuent pas la haute probabilité de l'unité de la matière. La détermination suivante des erreurs résiduelles et leur application au crible des données expérimentales en donnent la preuve.

La première partie de ce mémoire fut envoyé au *Moniteur Scientifique* en novembre **1907** ; je n'y ai pas fait d'autres modifications que l'addition de sous-titres pour en faciliter l'étude.

I. — Sur les erreurs expérimentales

Dans la théorie on admet bien qu'il n'est pas possible de compléter aucune série de déterminations quantitatives expérimentales sans erreurs ; mais dans la pratique on a un peu l'habitude d'oublier cette vérité théorique. La pratique vraiment scientifique nous a montré *trois sortes d'erreurs expérimentales* : erreurs *systématiques*, erreurs *constantes* et erreur dite *probable*.

Erreurs systématiques. — L'analyse d'un minerai, d'un cristal et même d'un *échantillon bien*

(1) Il serait déplorable que ceux qui brièvement et clairement montrent les erreurs de doctrines universellement acceptées par le public comme des vérités, récoltent exclusivement des reproches au lieu d'approbations.

(2) *Proceedings Am. Assoc. Adv. Science, Salem Meeting*, **1869**, p. 121-124. Réimprimé : *True Atomic Weights*, **1894**, p. 65-69 sous le titre : *Vox clamantis in deserto.*

pris d'une substance naturelle ou artificielle quelconque doit donner le même chiffre pour 100 indépendant du poids de la substance employée dans la détermination des éléments individuels; c'est bien l'expression directe de l'*uniformité* ou bien l'*homogénéité de la substance* analysée. Si les déterminations, faites sur des poids différents, montrent des variations régulières en fonction des poids pris, une *erreur systématique* est devenue manifeste et la *moyenne* de telles valeurs n'aura plus de sens.

Les déterminations les plus admirées de Stas ont été faites sur des poids de matières très diverses ; les synthèses de l'azotate d'argent furent faites sur des poids d'argent, depuis 50 jusqu'à 400 grammes. Le poids d'azotate obtenu pour le gramme d'argent devrait être le même, sauf des variations très petites et sans aucun ordre. Mais on sait que *nous avons trouvé que ces variations sont assez considérables et fonctions des poids d'argent pris* ; voir *Moniteur Scientifique*, **1908**, livraison de mai. Nous y avons donné une *figure* qui représente les données des expériences par *deux courbes très régulières*, l'une pour l'azotate desséché, l'autre pour l'azotate fondu. Donc ces déterminations de *Stas* sont viciées d'*erreurs systématiques* et ne peuvent pas être employées pour le calcul des moyennes, car une telle moyenne varierait systématiquement avec le poids d'argent pris pour l'expérience (1).

Erreurs constantes ou résiduelles. — Si l'on fait l'analyse chimique quantitative d'une substance uniforme ou homogène on trouve pour chaque élément des valeurs un peu différentes par des procédés divers employés. On a fait l'étude soignée des méthodes chimiques différentes et on sait très bien que quelques méthodes d'analyse donnent des valeurs un peu élevées pendant que d'autres donnent des valeurs un peu faibles. Ces faits étaient bien connus de Berzélius qui en faisait un usage judicieux dans ses déterminations des poids atomiques pour obtenir des valeurs vraies. *True At. Wghts*, **1894**, p. 16 d'après Sébélien, p. 45, lequel cite les *Gilbert's Annalen*, XVIII, p. 537, **1814**. Voir aussi Berzélius, *biograf antekningar*, éd. Söderbaum, **1901**, p. 49.

Dans les analyses élémentaires des composés organiques on sait depuis longtemps que le résultat pour l'hydrogène est trouvé un peu fort pendant que pour le carbone on trouve des valeurs un peu faibles.

De telles erreurs sont désignées sous le nom d'*erreurs constantes* de la moyenne. L'école de Stas n'a pas admis de telles erreurs ; elle a donc dû porter ces erreurs au compte des poids atomiques cherchés. C'est pour cette raison que les poids atomiques de Stas et de son école sont tous un peu au-dessous ou un peu au-dessus des nombres ronds.

L'erreur probable. — La seule erreur admise par l'école de Stas est l'*erreur probable* de la moyenne ; mais cette erreur n'est que l'expression ou bien la mesure de *la concordance* des déterminations individuelles d'une série d'expériences. *Décidément*, ce n'est pas du tout une erreur réelle. De plus, l'école de Stas n'a jamais observé les conditions bien connues qui doivent être satisfaites pour que ce calcul soit applicable. C'est un fait bien établi que dans la plupart des cas ces conditions essentielles n'étaient pas satisfaites ; donc presque toutes les erreurs probables données par l'école de Stas ne sont que des valeurs fictives sans aucune valeur réelle (2).

Opinion d'un physicien éminent. — Les chimistes ont été trompés pendant un demi-siècle par l'apparence de précision exprimée dans ces *erreurs probables* assez minimes. Quelques physiciens éminents ont compris cet état des choses assez bien, témoin la lettre suivante que *Alfred Cornu* avait la bonté de m'écrire après avoir reçu mes *True Atomic Weights* de **1894** (dont le titre général est vol. I de ma *Atom Mechanics*).

Paris, 16 novembre 1894.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous accuser réception du beau volume *Atom Mechanics* que vous avez bien voulu me faire parvenir.

J'avais déjà remarqué vos notes publiées dans nos *Comptes Rendus*.

Sur plusieurs points je suis d'accord avec vous, particulièrement sur la critique des déterminations de Stas : il y a bien des années que je répète que Stas, en trouvant pour l'équivalent de l'argent des nombres si voisins de 107,95, a prouvé d'une façon péremptoire que le chiffre exact est de 108,00.

Malheureusement, on a de la peine à distinguer les erreurs fortuites des erreurs systématiques, et l'extension de la méthode des moindres carrés a persuadé bien des gens que les erreurs systématiques n'existent plus !

Veuillez agréer, je vous prie, Monsieur, avec l'expression de mes remercîments, celle de mes sentiments les plus distingués.

A. Cornu.

A M. Gustavus Hinrichs.

---

(1) *Comptes Rendus*, t. CXV, p. 1074, **1892** ; t. CXVI, p. 431, **1893** ; t. CXVI, p. 753, **1898**. *True Atomic Weights*, **1894**, p. 75-88, etc. *Absolute Atomic Weights*, **1901**, p. 170-182, etc.

(2) *True At. Wghts*, **1894**, p. 42-46 donne un exemple frappant.

Erreurs de l'école de Stas. — Quant aux erreurs de l'école de Stas on peut donc dire *en résumé* :

Les erreurs probables n'ont pas de sens réel, parce que l'école a ignoré les limites essentielles imposées par le calcul des probabilités et des moindres carrés.

Pour les déterminations de Stas lui-même, les erreurs probables de la moyenne n'ont pas de sens, parce que les séries les plus importantes des déterminations de Stas sont viciées par des *erreurs systématiques* qui détruisent la valeur moyenne ; et s'il n'y a pas de moyenne, il ne peut y avoir d'erreur probable de la moyenne.

Quant aux Néo-Stasiens, leurs déterminations n'ont été faites sur des poids assez variés que pour établir l'absence des erreurs systématiques ; donc la moyenne n'est pas démontrée exempte d'erreur constante.

Ces faits, tous généraux, démontrent que les moyennes de toute l'école de Stas ne méritaient jamais la haute considération qu'elles ont reçue de la part des chimistes du demi-siècle passé.

Recherches de l'auteur sur les erreurs et sur la loi de la probabilité. — Quant à moi, je n'ai jamais pu être ébloui par la perfection formelle et les calculs des erreurs probables de l'école de Stas parce que j'avais fait des études spéciales sur l'analyse de la précision expérimentale. Que l'on veuille bien me permettre de mentionner quelques-unes de mes recherches sur les lois de la probabilité et sur l'étude des erreurs expérimentales.

Mes recherches sur les lois de la probabilité ont été surtout expérimentales ; elles étaient faites par mes élèves très nombreux, il y a une quarantaine d'années ; le nombre total de ces expériences est près d'un million.

Depuis, pour l'usage dans mes *Absolute Atomic Weights* de **1901**, j'ai fait grand nombre de pesées de pièces de monnaie prises dans la circulation, notamment des pièces d'un dollar en argent et d'un demi-aigle (cinq dollars) en or : les premiers étaient pesés au centigramme, les derniers au milligramme.

Méthode Limite. — Il fut établi que le *poids vrai* des pièces est une *valeur limite* déterminée en fonction de l'âge et de l'intensité de la circulation ; *les valeurs moyennes directement obtenues par les pesées étant toutes fausses*, comme on devait bien s'y attendre. La valeur vraie s'obtient par la méthode limite, laquelle équivaut à *une extrapolation* très légitime.

Voilà donc un cas simple et tout à fait semblable à la détermination des poids ato miques, faites par l'école de Stas ; les moyennes publiées par cette école sont toutes fausses. Les erreurs systématiques et constantes correspondent à l'effet de la circulation sur les pièces de monnaie. Voir (1) *Absolute At. Wghts*, **1901**, pp. 1-74.

Calcul par construction géométrique. — De plus, j'ai simplifié les calculs en les remplaçant par une méthode de construction linéaire, méthode qui est réellement plus précise que celle des calculs fatigants des moindres carrés, et qui ne se prête aux erreurs qu'il est difficile d'éviter dans le calcul.

Comme exemple frappant, je demande la permission de mentionner un cas devenu classique dans la méthode des moindres carrés.

Bessel, soumettant les observations de l'ascension droite de Sirius faites par Bradley, à de telles réductions de calcul a obtenu des résultats que j'ai trouvés erronés par ma construction géométrique ; et cette erreur très manifeste dont Bessel ne s'était pas aperçu l'avait conduit à une combinaison de deux séries d'observations non conformes. Voir mes *Rainfall Laws, l. c.*, p. 50.

Je trouvais aussi la somme des carrés 10 % *moindre* que celle calculée par Bessel, et cela pour un exemple classique de la méthode *des moindres carrés*.

II. — L'équation de condition.

Pour déterminer l'erreur constante ou résiduelle, il nous faudra avoir *l'équation de condition complète et parfaitement exacte*. Pour les déterminations des écarts, nous avons jusqu'ici (*Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 737) omis la considération de l'erreur constante, conforme à toute recherche d'approximation successive. De plus, nous avons employé une constante dans notre formule sur laquelle nous avons eu des doutes, que nous avons supprimée temporairement parce que nous avions choisi des deux valeurs possibles celle donnant des valeurs cent fois moins favorables à nos vues que l'autre. Si donc notre choix préliminaire était trouvé erroné, notre cas serait renforcé 100 fois dans la précision de ses résultats.

Mais ici il faut enfin établir rigoureusement l'équation de condition complète, c'est-à-dire *l'équation exprimant la valeur de l'excès analytique en tenant compte de l'erreur constante* K.

---

(1) Hinrichs. — *Method y quantitative Induction*, **1872**. — *School Laboratory of Physical Science*, vol. II, **1872**, p. 28-38. — *Rainfall Laws*, Washington, *D. C.*, **1893**, p. 43-56 (Weather Bureau). — *Principles of Chemistry*, **1874**, p. 135-137.

Premièrement, cet excès e est la somme des excès dûs à chaque élément entrant dans la réaction chimique représentée par le rapport atomique. Soient x, y, z... ces écarts exprimés en unités des poids atomiques. L'effet de chaque écart sera le produit de l'*écart* et de la *variation* du rapport atomique pour l'unité. Mais ΔX représente l'effet sur R d'un changement de 0,1 dans X ; donc 10 fois ΔX sera le changement dû à l'unité. L'effet de l'écart x sera donc x fois $10\,\Delta X$ ou $10\,x\,\Delta X$. De même, l'effet de l'écart y sera $10\,y\,\Delta Y$ unités de la cinquième décimale du rapport ; et ainsi de suite pour tous les autres écarts.

L'excès analytique ainsi produit par les écarts des poids atomiques sera donc la somme :

$$10(x\Delta X + y\Delta Y + z\Delta Z + \ldots).$$

Mais l'excès analytique sera aussi influencé par la somme de toutes les erreurs de manipulation (et des réactions chimiques employées) ; soit K cette somme. Nous aurons pour *une* seule détermination :

$$(1) \qquad 10(x\Delta X + y\Delta Y + z\Delta Z + \ldots) + K = e.$$

Pour une autre détermination, l'erreur de manipulation ou d'expérimentation aura probablement une autre valeur que K ; mais *si* toutes les opérations pour chaque détermination sont faites exactement de la même manière à tout égard, autant que cela est possible, la valeur K sera à très peu près la même ou *constante*, si le poids soumis aux opérations aussi a été chaque fois le même à très peu près ; donc K serait la *valeur de l'erreur constante.*

Mais si le poids pris n'est pas le même dans les déterminations diverses, cette erreur K ne sera plus nécessairement constante et pourra être fonction de ce poids ; alors la série des déterminations doit montrer des *erreurs systématiques.*

Pour les déterminations des Néo-Stasiens, K sera donc constant, car le poids pris par les néostasiens ne varie pas beaucoup ; mais pour les séries de déterminations telles que celles de Stas sur la synthèse de l'azotate d'argent, dans lesquelles le poids de l'argent varia de 50 à 400 grammes, K *sera fonction de ce poids et montrera des erreurs systématiques.*

L'équation (1) sera transformée en :

$$(2) \qquad x\Delta X + y\Delta Y + z\Delta Z + \ldots = q'$$

ou :

$$(3) \qquad q' = \frac{e - K}{10}.$$

Comme première approximation, on néglige la valeur K et obtient :

$$(4) \qquad q' = \frac{e}{10}.$$

Il ne peut pas y avoir de doute sur cette constante. La déduction faite est directe et sans lacune (1).

La déduction générale de l'équation de condition par la formule de Taylor en obtenant les coefficients par une différentiation partielle de la fonction du rapport atomique m'a réussi il y a plus de six mois ; j'en ai donné connaissance dans ma correspondance française, en novembre 1907.

De plus, cette déduction montre que la méthode employée ici n'est point limitée à la détermination des poids atomiques, mais s'applique à toutes approximations successives de la pratique expérimentale.

---

(1) Voilà donc notre équation de condition que nous avons employée jusqu'ici erronée ; car elle était (*Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 737) :

$$x\Delta X + y\Delta Y + z\Delta Z + \ldots = 10\,e.$$

C'est que nous avions déduit cette équation de notre formule originale posée pour les écarts $x'\ y'\ z'$... exprimés en *dixièmes* et dénotés en *minuscules* des symboles chimiques. Voir la figure *Comptes Rendus*, t. CXLV, p. 716, **1907**, laquelle fut faite en juin 1907. Mais cette notation en dixièmes pour les écarts et en unités pour les poids atomiques conduisait à des confusions.

Il fallait donc transformer l'équation originale. Ceci nécessita un facteur 10 ou bien un diviseur par 10. A présent, il est assez facile de voir que c'était bien le diviseur qu'il fallait employer ; mais en train de déterminer les écarts pour autant d'éléments que possible, il m'était très difficile de décider cette question définitivement.

Pour ne pas interrompre le travail, il fallait donc adopter celle des deux possibilités, laquelle serait le moins favorable à la petitesse des écarts ; il faudrait donc adopter le facteur 10, car ça donnerait les écarts *cent* fois plus grands que le diviseur par 10. On voit bien que :

$$(5) \qquad q = 100\,q'.$$

Si j'avais accepté l'autre solution possible, on aurait dit que j'avais choisi les écarts les plus petits possibles. Dans le cas actuel, en admettant l'erreur, j'ai la satisfaction de pouvoir dire que les écarts sont réellement cent fois plus petits que je les ai donnés dans ma publication préliminaire.

Vu l'étendue de ce mémoire, il sera assez d'avoir accentué ici la généralité de cette méthode.

Remarque. — La variation Δ est absolument constante pour plusieurs dixièmes de l'unité du poids atomique, même pour les éléments dont le poids atomique est petit, comme pour le carbone et le bore.

C'est pour cette raison que nous avons adopté la définition connue pour Δ, laquelle a donné raison de la transformation erronée rectifiée ici.

III. — Les constantes atomiques de 28 éléments chimiques.

Dans les cahiers de novembre 1907, mars et mai 1908, le *Moniteur Scientifique* a donné les constantes atomiques des 28 éléments les mieux connus. Ces données sont d'une importance fondamentale parce qu'elles permettent la détermination finale des poids atomiques par un simple calcul de parties proportionnelles ou même tirant une ligne droite sur un graphique représentant ces données. Nous en donnerons des exemples, sect. VII et suivantes.

L'étendue du travail fait pour obtenir ces données est indiquée dans les quelques lignes suivantes d'une lettre adressée, le 1er novembre 1907, à plusieurs chimistes de Paris qui ont bien voulu encourager mes travaux :

« J'ai complété mes travaux sur les 28 éléments les mieux connus. Au commencement de ces travaux, je n'ai pas cru qu'il serait praticable de déterminer la perpendiculaire sur les lieux géométriques ; j'ai donc déterminé les *paramètres* seulement. Quand j'eus complété ce travail, les progrès faits m'ont poussé plus en avant : j'ai construit les perpendiculaires par la méthode stéréométrique. Cette construction est complétée par des questions de signe et je n'étais pas encore satisfait, j'espérais que je pourrais faire mieux. Alors je me rappelais les exercices dans la salle de dessin, il y a plus d'un demi-siècle. C'était exactement ce qu'il me fallait : méthode simple et directe, exacte et élégante : voir la construction pour le radium [1]. Je suis donc revenu au travail, complétant les constructions à la hâte pour tous les éléments, afin de pouvoir déterminer la valeur de la méthode dans la pratique, après quoi j'ai revu tous les calculs et fait toutes les constructions soigneusement, c'était donc *le quatrième cours de ce long travail* que j'ai dû faire. Dans toute ma vie je n'ai pas travaillé plus assidûment et sans relâche. »

C'est bien vrai, comme je l'ai déjà admis plusieurs fois, je n'ai pas examiné les déterminations expérimentales avec assez de rigueur, et j'ai accepté quelques valeurs comme finales qui ne sont qu'une approximation ; mais cela n'est ni la faute de la méthode, ni une erreur des données fondamentales déterminées par cette méthode. Voyons pourquoi.

Premièrement, nous avons donné les valeurs Δ pour chaque élément et pour chaque réaction employée. Ces valeurs sont tout à fait constantes dans l'intervalle d'une demi-unité du poids atomique de chaque côté du nombre rond posé comme première approximation (soit 108 pour l'argent). Mais ces valeurs Δ sont les coefficients de l'équation de condition ; donc, ces équations de condition resteront les mêmes, et tous les calculs pour des nouvelles déterminations expérimentales pourront se faire instantanément par leur usage.

Le seul changement à faire est la substitution de q' au lieu de q, d'après la méthode simple donnée :

$$q = 100\,q'$$

changement qui n'affecte pas les nombres, mais simplement la position du point décimal ; et dans les graphiques, c'est seulement un changement d'échelle qu'il faut sous-entendre.

Donnons, pour plus de clarté, tous ces changements en détail, afin que le lecteur puisse lire toutes les tables et toutes les valeurs, comme si elles avaient été imprimées *après* l'établissement de la vraie constante q'.

1. *Les écarts* imprimés pour q sont 100 fois plus grands que pour la vraie constante q' ; donc il faut lire « cent-millionième » au lieu de « millionième », et de même « cent-millième » au lieu de « millième ». Voyez, par exemple, *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 162 (cahier de mars).

2. *Les équations de condition* restent identiquement les mêmes du côté gauche ; le côté droit sera réduit au centième, devenant $e/10$ au lieu de $10\,e$ (q' remplaçant q).

3. *Les constructions pour obtenir les écarts* restent les mêmes ; mais *l'échelle* devra être désignée par :

$$q = 100\,q' = 1 \text{ centimètre}$$

au lieu de $q = 1$ centimètre.

Par exemple, les figures données *Mon. Scientif.*, **1907**, p. 741, 745, 749 ; **1908**, p. 171.

4. *Les constructions* pour obtenir les poids atomiques par *la méthode d'intersection* ne sont changées en rien ; seulement il faut observer *le changement d'échelle* correspondant à $q = 100\,q'$. Voir les figures *Monit. Scientif.*, **1908**, p. 163.

---

(1) Une réduction de cette figure se trouve p. 171 du *Moniteur Scientifique* de mars **1908**. On comprend que la méthode finale indiquée est celle de la géométrie descriptive.

C'est-à-dire, toutes les relations numériques et géométriques sont les mêmes ; le seul changement à observer est un *changement d'échelle* d'après la relation simple donnée :

(5) $$q = 100\, q'.$$

La probabilité de l'unité de la matière donnée en divers endroits dans le mémoire publié dans le *Moniteur Scientifique* de novembre **1907**, mars et mai **1908**, comment sera-t-elle affectée par ce changement d'échelle dans l'équation de condition?

Soit P la probabilité donnée pour l'équation en q (erronée) et soit N le nombre d'éléments considéré ; alors la probabilité vraie P′ sera :

$$P' = P \,.\, 100^{N}.$$

Pour les 28 éléments considérés, nous avons trouvé la probabilité $P = 10^{148}$ (*Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 172) ; il faudrait donc multiplier ce nombre par $100^{28} = 10^{56}$, ce qui donnerait la probabilité :

$$P' = 10^{204}.$$

L'une et l'autre de ces valeurs P et P′ sont tout au-dessus de notre conception ; humainement parlant et l'une et l'autre est infinie. Il ne sera donc pas nécessaire d'entrer dans cette question à présent.

Effets des approximations secondaires. — Nous avons déjà indiqué que nos recherches sur l'erreur résiduelle nous ont convaincu qu'il faudra admettre *des déviations finies* des nombres ronds de quelques poids atomiques,

Quel que soit cet effet, il ne peut réduire la probabilité de P′ à P. Il ne sera donc pas nécessaire de nous en occuper à présent. Disons seulement, que la valeur la plus élevée à corriger du poids atomique rond, que nous avons trouvée jusqu'à ce moment, est 1/8 de l'unité.

IV. — L'erreur constante ou résiduelle.

L'équation de condition (1) (voir en II *supra*) donne par simple résolution la valeur K de l'erreur constante ou résiduelle :

(6) $$K = e - 10\, \Sigma x \Delta X$$

où le symbole Σ indique *la somme* de tous les produits obtenus par la multiplication de l'écart x avec la variation Δ pour le même élément.

Il faut bien se rappeler que le vrai poids atomique de précision X′ est la somme de la première approximation X (nombre rond) et l'écart x :

(7) $$X' = X + x.$$

Voir le *Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 737, équations (1) et (4) où X a été nommé le *poids atomique absolu*, expression dont le sens doit être pris comme nombre rond, fixé par C = 12, vu que nous avons avoué qu'il y a des cas où l'on doit admettre une *correction finie*. Nous rentrons dans la position primitive donnée dans les *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 695-698, où nous avons posé les bases de cette recherche en 1893. De plus, nous avons toujours admis qu'il y pourrait avoir une correction finie x à appliquer à X ; mais jusqu'ici nous avions dû considérer cette correction comme nulle, *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 429.

Grandeur du terme Σ. — Pour obtenir une idée de la relation entre e et K dans l'équation (6), examinons les données pour le bismuth, *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 155-156, basées sur les analyses de M. Gutbier. Nous voyons que l'excès analytique maximum est + 9, sa valeur minimum est — 9. Entre ses extrêmes d'égale valeur numérique et de signe contraire, nous trouvons (*l. c.*, p. 155 et **1906**, p. 171-174), les valeurs :

e.............	— 9	— 5	— 4	— 3	0	+ 1	+ 4	+ 5	+ 9
Numéros......	1	7	2	4	8	6	5,10	3	9

Le bismuth nous présente donc un cas où l'excès analytique passe par le zéro et où tous les excès sont distribués assez bien en conformité des lois de la probabilité des deux côtés du zéro.

La moyenne des excès est $e = + 0{,}2$, pour laquelle l'écart trouvé est + 58 millionièmes pour le bismuth et — 58 millionièmes pour l'oxygène (*l. c.*, p. 156) ; ces écarts (pour q) sont réellement (pour q') autant de cent-millionièmes. Comme les valeurs Δ sont — 58 (6) et + 5 (Bi), les produits $x\Delta$ seront au-dessous de $60 \times 60 = 5\,600$ cent-millionièmes, c'est-à-dire au dessous de 40 millionièmes. Donc la somme 10 Σ est au plus élevée de 800 millionièmes, valeur au-dessous d'un millième. Donc (6) donnera :

$$K = e \pm 0{,}001$$

où *l'erreur résiduelle est presqu'identique avec l'excès analytique.*

La moyenne e étant + 0,2 en unités de la cinquième décimale du rapport analytique, la déviation est moindre que deux millionièmes de l'unité du rapport analytique ; c'est bien une quantité au-dessous de la précision expérimentale.

Donc Bi = 208 exactement, d'après les meilleures déterminations expérimentales.

Limite de l'erreur résiduelle. — Pour connaître la grandeur relative des quantités de l'équation (6) il faut avoir la valeur limite des produits $x\Delta$.

Dans le sommaire du *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 162, on voit qu'il n'y a qu'une seule valeur excédant 3 000 millionièmes pour q, c'est-à-dire 30 millionièmes pour q', la vraie constante. De plus, on voit que Δ est généralement bien au-dessous de 100, excepté pour les éléments dont le poids atomique est très bas (commé C, Bo); voir les tables du *Moniteur*, **1907**, p. 740–748 et **1908**, p. 155 à 171.

Donc la valeur du produit $x\Delta$ sera communément au-dessous de 30 fois 100 ou 3 000 millionièmes ; c'est 3 millièmes de l'unité de la cinquième décimale du rapport analytique.

La somme Σ communément n'a que deux termes ; donc 10 Σ sera ordinairement bien au-dessous de 20 fois 3, soit 60 millièmes ou 0,06 unités de la cinquième décimale du rapport analytique.

La valeur de l'erreur résiduelle sera donc décidément en dedans des deux extrêmes :

(7) $$K = e \pm 0{,}06$$

ou bien : *l'erreur résiduelle est à peu près égale à l'excès analytique.*

Ce résultat général comprend le résultat que nous avons obtenu pour l'élément bismuth.

V. — Le critérium.

Nous voilà enfin en possession d'un critérium par lequel nous pouvons décider sur la valeur d'une solution du problème de la détermination des poids atomiques. Voyons comment ce critérium nous peut servir.

D'après l'équation (6) nous avons une relation entre la variation Δ, l'écart x (de la valeur posée X), l'excès analytique e et l'erreur résiduelle K. De plus, nous savons d'après (7) que la valeur de la somme des produits $x\Delta$ est au-dessous d'un dixième de l'unité de la cinquième décimale du rapport analytique.

Donc, premièrement, *l'erreur résiduelle K est de très près égale à l'excès analytique* e correspondante à la valeur ronde X posée comme première approximation du poids atomique à déterminer.

Voilà donc le moyen pour mettre à l'épreuve les deux solutions possibles, d'après les deux cas suivants.

Dans *le cas normal*, les erreurs résiduelles K (ou les excès analytiques e) pour les expériences individuelles doivent être toutes très petites, et distribuées autour du zéro d'après la loi de la probabilité ; c'est-à-dire, les valeurs positives doivent être à peu près du même ordre de grandeur que les valeurs négatives, et les valeurs petites doivent être plus nombreuses que les valeurs plus considérables. La totalité de ces conditions nous l'avons désignée par l'expression *du passage par le zéro de l'excès analytique.*

Dans ce cas, la valeur X a été démontrée ou confirmée par la série des expériences examinées.

Dnns *le cas anormal* les erreurs résiduelles K (ou les excès analytiques e) sont tout autres ; *il n'y a point de passage par le zéro.* Les erreurs résiduelles ne sont pas petites ; elles ne sont pas distribuées symétriquement autour du zéro (lequel n'a pas été atteint).

Tout de même les K (ou les e) seront distribuées d'après les lois de la probabilité autour de leur valeur moyenne ; car cette condition est remplie par la moyenne de toute série de déterminations bien faites.

Dans le cas dit anormal il y a deux possibilités à distinguer :

1° Il peut y avoir une erreur constante notable dans le travail de laboratoire ; ou bien

2° Il peut y avoir une erreur notable dans la valeur X posée pour le poids atomique.

Si les faits ne permettent pas d'accepter la première probabilité, il faudra procéder de la manière suivante pour constater la deuxième probabilité.

La valeur posée X étant en erreur, l'erreur K (ou l'excès e) en donneront la grandeur approximative par laquelle le cas anormal devra se réduire en cas normal.

Limites. — Mais *la correction de X doit être conforme à la commensurabilité des poids atomiques* si l'unité de la matière est loi de la nature.

Donc : *ces corrections seront limitées aux valeurs qu'on obtient par la division de l'unité par 2 ou* 3, tout à fait conforme à la pratique déjà établie pour exprimer le poids atomique du cuivre, du chlore et de quelques autres éléments.

De cette manière on obtiendrait *les valeurs terminales possibles*, toujours pour le diamant-étalon de matière C = 12 exactement :

			Différence (1) millièmes
a	$1 = 1{,}000$	$^1/_2 = 0{,}500$	
b	$^1/_3 = 0{,}333$	$^1/_4 = 0{,}250$	84
c	$^1/_6 = 0{,}166$	$^1/_8 = 0{,}125$	42
d	$^1/_{12} = 0{,}083$	$^1/_{16} = 0{,}062$	21
e	$^1/_{24} = 0{,}041$	$^1/_{32} = 0{,}031$	10

(1) Il est évident que la différence donnée en ligne conduit aussi à la ligne suivante.

Outre les valeurs familières a (1 et 1/2) j'ai trouvé les fractions de 1/8 à 1/24.

Objection réfutée. — L'objection déjà un peu ancienne faite contre tout ordre de cette nature est fondée sur des malentendus manifestes. Voyons comment.

Premièrement, on oublie la considération du fait que *la fréquence* de ces valeurs terminales décroît avec leur grandeur, comme nous le connaissons pour les valeurs 1 et 1/2.

Secondement, on oublie que la concordance avec ces fractions dans les cas où l'on compte les écarts en millionièmes est plus éclatante que ne fut la concordance avec le millième quand l'incertitude se montrait dans le dixième de l'unité.

Mais *surtout* et en troisième lieu : la distance des éléments consécutifs dans la série numérique des poids atomiques reste *l'unité à très peu près, laquelle unité contient un million de millionièmes comptant.* Nous pourrions même insister sur les cent-millionièmes comme des quantités non négligeables dans cette recherche.

Après ces généralités sur le critérium et sur son usage, donnons en détail un cas normal et un cas anormal.

VI. — Un cas normal.

Le cas normal le plus important est la combustion du diamant par laquelle nous avons rattaché tous les poids atomiques au diamant comme matière étalon. *Comptes Rendus,* t. CXVII, p. 1075, **1893**.

Donnons ici les valeurs vraies de e, de $q = 100\,q'$ et des *écarts* de $O = 16$ en millionièmes, d'après notre table du *Moniteur Scientifique* **1907**, p. 742, corrigé comme demandé dans section III *supra* (1).

Combustion du diamant

Numéros de l'expérience	Noms d'auteurs	Excès analytique e	$q = 100\,q'$	Ecart de 16 millionièmes
1	Marchand	+ 52	— 4,1	— 11,9
3	Marchand	27	2,2	6,1
2	Roscoe	13	1,04	3,0
5	Marchand	10	0,8	2,3
4	Roscoe	7	0,56	1,7
2	Dumas	4	0,32	0,9
5	Dumas	3	0,24	0,7
4	Dumas	2	0,16	0,4
3	Roscoe	+ 1	— 0,08	— 0,2
1	Roscoe	0	0,00	0,0
5	Roscoe	— 3	+ 0,24	+ 0,7
4	Marchand	5	0,40	1,1
1	Dumas	21	1,7	4,9
3	Dumas	35	2,8	8,1
2	Marchand	— 43	+ 3,4	+ 9,8

Vu que ces résultats ont été obtenus par trois chimistes en trois contrées différentes : Dumas en France, Erdmann et Marchand en Allemagne et Roscoe en Angleterre ; il faut bien admettre que ces résultats sont tout à fait normaux et d'une perfection étonnante. Les écarts pour l'oxygène de la valeur X posé 16 étant au-dessous de 2 millionièmes pour 9 des 15 déterminations faites.

La valeur posée $X = 16$ est donc confirmée d'une manière éclatante par les déterminations de Dumas, d'Erdmann, Marchand et de Roscoe. Voir aussi le graphique remarquable, *Moniteur Scientifique* **1907**, p. 741.

Remarque. — La valeur $N = Az = 14$ ayant une importance toute particulière pour la critique de la synthèse de l'azotate d'argent, il sera utile de rappeler ici les faits suivants :

L'écart moyen de $Az = 14$ n'est que $+ 0{,}4$ millionièmes ; voir *Moniteur Scientifique* **1907**, p. 743 (pour $q = 100\,q'$), le cas étant tout à fait normal. Le travail de laboratoire est admirable, dû à M. Crookes dans sa synthèse de l'azotate de thallium en 1872. *Absolute At. Wght,* **1901**, p. 120-137 ; 281-284.

VII. — Un cas anormal.

La synthèse de l'azotate d'argent est un des travaux de laboratoire les plus notables qui ont été faits pour la détermination des poids atomiques. Nous avons traité de ces travaux fameux en divers endroits ; voir le *Moniteur Scientifique* pour mai **1909** pour un sommaire.

C'est bien le cas anormal par excellence. Ici nous ne considérons que les travaux de Marignac (**1843**, n°s 1-5), de Stas (**1860**, n°s 1-8 ; **1865**, n°s 9-10), et de Richards (**1907**, n°s 10-15).

(1) Voir aussi : *True At Wghts,* **1904**, p. 20-22 ; p. 174-177. *Absolute At. Wghts,* **1901**, p. 39-40 ; p. 101-105. *Moniteur Scientifique,* **1907**, p. 740-742.

La table suivante contient toutes ces déterminations arrangées dans l'ordre de grandeur de l'excès analytique, *e*.

Synthèse de l'azotate d'argent

Numéro de l'expérience	Séché	Fondu	Excès e	Ecart millionièmes
Stas	2	—	+ 103	— 11,1
»	9	—	89	9,6
»	10	—	87	9,4
»	1	—	85	9,2
»	8	—	81	8,7
»	—	9	81	8,7
»	3	—	78	8,4
»	—	10	77	8,3
»	—	2	74	8,0
Richards	10	15	73	7,9
Stas	5	—	71	7,7
»	—	3	70	7,6
»	4	—	69	7,5
»	—	1	67	7,3
»	—	8	65	7,0
»	6 (1)	—	64	6,9
»	—	4	64	6,9
»	—	5	63	6,8
»	—	6 (1)	56	6,0
»	7	—	53	5,7
»	6	—	43	4,6
»	—	7	43	4,6
Marignac	— 5	—	40	4,3
Stas	—	6	37	4,0
Marignac	— 1	—	26	2,8
»	— 3	—	+ 26	— 2,8
»	— 4	—	— 3	+ 0,3
»	— 2	—	— 6	+ 0,7

Ces excès analytiques forment une série assez continue de + 103 à — 6, sur un parcours de 109 unités de la cinquième décimale du rapport analytique.

On voit que les déterminations de Marignac s'intercalent avec la série de Stas ; c'est ce fait qui nous a conduit à accepter d'une façon erronée la tendance de ces déterminations touchant le zéro. Evidemment les déterminations de Marignac ne font pas un ensemble continu comparable à la série serrée de Stas.

Les 6 déterminations de M. Richards doivent être regardées comme établissant un seul point (multiple) dans la courbe.

La moyenne de toutes les déterminations de Stas est $e = + 69$; elle tombe assez près de la valeur sextuple $e = + 73$ de M. Richards.

Calcul des corrections. — La variation *e* étant l'accroissement du rapport analytique pour un accroissement du poids atomique de 0,1 on obtient *la correction c* en divisant l'excès *e* par dix fois la variation De cette manière on trouve les valeurs de la petite table suivante. Le poids atomique corrigé Ag sera la valeur X posée augmentée par la correction *c*.

	Excès e	Correction c	Poids atomique $X + c$
Valeur maximum..........................	+ 103	— 0,194	107,806
Moyenne de Stas	+ 69	— 0,130	107,870
» de Richards	+ 73	— 0,138	107,862
Minimum, Stas	+ 37	— 0,070	107,930
Moyenne, Marignac	+ 17	— 0,032	107,968
Minimum »	— 6	— 0,011	108,011

Il est impossible de tirer aucune valeur définie de ces résultats discordants. Cette petite table montre une fois de plus que les moyennes ne peuvent être acceptées comme des valeurs vraies.

Il faudra donc soumettre ces déterminations à notre méthode limite, après les avoir étalées en fonction du poids d'argent employé pour déterminer l'erreur systématique.

De cette manière nous trouverons que la correction vraie est $1/8 = 0,125$ exactement et que le poids atomique véritable de l'argent d'après ces expériences est :

$$Ag = 108 - {}^1/_8 = 107,875.$$

C'est ce que nous démontrerons dans la section suivante (VIII).

(1) Erreur de Stas dans la réduction au vide.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Nouveaux colorants des " Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer und Co ", à Elberfeld, succursale à Flers-par-Croix (Nord).

Jaune Algol 3 G et R en pate

Ces deux marques sont recommandées par les fabricants comme réunissant une somme de propriétés de solidité comme n'en offre actuellement aucun autre colorant jaune du commerce.

La marque 3 G fournit une nuance jaune soufré pur tandis que la marque R donne une nuance jaune rougeâtre pur.

Les deux marques conviennent bien à cause de leur bonne solubilité et de leur pouvoir égalisant pour la teinture sur appareils. Elles donnent sur soie des jaunes très vifs, solides au bouillon et se prêtent bien à la teinture de la soie artificielle. Elles sont, en outre, propres à la teinture en foulard et sont recommandées pour la teinture des étoffes de décoration et des rideaux, des tissus légers pour blouses, tissus lin, etc.

Ces produits sont également livrés en poudre.

Voici le procédé de teinture indiqué par les fabricants :

Les Jaunes Algol 3 G et R en pâte se teignent à froid en bain additionné d'hydrosulfite et de soude caustique ou de carbonate de soude ; il est bon d'ajouter encore au bain de teinture du sulfate de soude ou du sel marin.

On délaye le colorant avec une petite quantité d'eau et on le fait dissoudre en présence de soude caustique ou de soude et d'hydrosulfite ; on emploie pour cela les quantités nécessaires pour le bain entier.

Exemple : Pour teindre 50 kilogrammes de coton dans un bain à 1 : 20 = 1 000 litres de bain on prendra pour une teinture de :

	4 %	10 %	20 %	40 %
Jaune Algol 3 G pâte ou R pâte	2 kilogr.	5 kilogr.	10 kilogr.	20 kilogr.
Soude caustique à 30° Bé	0,4 à 0,5 litre	1-1,25 litre	2-2,5 litres	4-5 litres
Solution d'hydrosulfite (d'hydrosulfite concentré B. A. S. F., poudre)	10 litres	15 litres	20 litres	30 litres
Sulfate de soude cristallisé	40 kilogr.	60 kilogr.	80 kilogr.	80 kilogr.

Au lieu de la soude caustique on peut également employer 1 kilogramme, 2,5 kilogr., 5 kilogrammes ou 10 kilogrammes de soude calcinée. Pour les nuances au-dessous de 4 % il faudra employer les mêmes quantités de produits que celles qui sont indiquées pour cette nuance.

Après avoir délayé le colorant avec de l'eau chaude, on ajoute la soude caustique et ensuite l'hydrosulfite. On chauffe jusqu'à 20-25° ce qui amène en peu de temps la dissolution du colorant. (Le Jaune Algol 3 G se réduit déjà à la température ordinaire.)

Avant de verser la solution de colorant dans le bain à travers un tamis, il est bon d'additionner le bain de 1/4 de litre de soude caustique à 30° Bé et de 1 litre de solution d'hydrosulfite. On ajoute ensuite 40-80 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé ou la moitié de sel marin, on remue, on abandonne pendant quelques minutes le bain au repos et on entre les filés bien mouillés.

La teinture se fait par immersion pendant 3/4-1 heure à froid. Après teinture on exprime bien, on étend quelques temps, on rince, et on acidule avec 1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique par litre d'eau. Après avoir acidulé on rince encore et on savonne au bouillon pendant environ 1/2 heure.

Jaune Toluylène G

Ce jaune est un colorant substantif que l'on emploie en bain additionné de soude et de sulfate de soude. Il égalise bien et présente, en nuances claires, une bonne solidité au lavage. Les fabricants le recommandent comme colorant de combinaison pour les tons bon marché mode, olive et autres sur filé et pièces, et ils ajoutent qu'il a beaucoup de succès pour les nuances olive sur peluche de lin et sur velours traité subséquemment à l'alun, puis remonte aux colorants basiques.

Associé à d'autres colorants de benzidine ce nouveau produit se prête très bien à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie ; dans les deux cas le coton se teint avec le plus d'intensité.

Le Jaune de toluylène G donne sur soie de belles nuances jaunes. Il est facilement soluble, sa solidité aux alcalis est bonne de même que sa solidité envers l'acide acétique ; la solidité au repassage à sec est également bonne et la solidité à la lumière est assez bonne.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 588.

Orange Toluylène solide GL

Ce nouveau colorant pour coton se distingue par une solidité à la lumière remarquable et comme il égalise bien, les fabricants estiment qu'on l'emploiera avec avantage comme colorant de combinaison, le cas échéant, avec d'autres couleurs de benzidine solides à la lumière et égalisant facilement, tels que le Bleu Brillant solide, le Noir Benzo solide, le Jaune chloramine, pour produire des nuances mode.

On le recommande aussi spécialement pour la teinture sur pièces et filés, ainsi que pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

L'orange toluylène GL se dissout bien, sa solidité aux alcalis est bonne, de même qu'au repassage à sec ; elle est aussi bonne envers l'acide acétique.

Orange Algol R en pate

Ce produit dont la solidité est excellente, est destiné à la teinture d'articles coton solides ; combiné avec le Rouge Algol B en pâte, il fournit des nuances qui se rapprochent de celles du Rouge Turc.

On l'emploie pour la teinture des filés destinés au tissage d'essuie-mains, nappes, chemises et en général pour linge devant supporter le lavage. Il est aussi avantageux, à cause de sa facile solubilité et de sa bonne unisson, pour la teinture sur appareils, du coton en bourre, des canettes et bobines croisées ; les fabricants le recommandent encore pour la teinture des pièces, lorsqu'on exige une grande solidité à la lumière et au lavage.

Voici le procédé de teinture tel qu'il est indiqué par les fabricants :

Le colorant est tout d'abord délayé dans un peu d'eau et ensuite dissout au moyen des quantités de soude caustique et d'hydrosulfite indiquées pour la teinture.

Pour teindre 50 kilogrammes de coton avec un rapport de bain de 1 : 20, soit 1 000 litres, on emploiera par exemple :

	de 5 %	de 20 % et plus
Orange Algol R en pâte........................	2,5 kilogrammes	10 kilogrammes
Soude caustique à 30° Bé........................	2,5 litres	3 litres
Solution d'hydrosulfite de soude................	10 »	20 »

(à base d'hydrosulfite concentré en poudre de la B. A. S. F.). On peut également faire usage de la quantité double d'hydrosulfite à 17° Bé.

Pour les nuances inférieures à 5 %, on emploie les mêmes quantités de soude caustique et d'hydrosulfite que celles qui sont indiquées plus haut.

Après avoir délayé le colorant dans l'eau chaude, on ajoute la soude caustique et ensuite l'hydrosulfite, puis on chauffe jusqu'à 20-25° ; après quoi la dissolution s'opère au bout de peu de temps.

Avant de verser la solution du colorant, à travers le tamis, dans le bain de teinture, on ajoutera à ce dernier 1/4 de litre de soude caustique à 30° Bé et 1 litre d'hydrosulfite et après y avoir versé le colorant 40-60 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé. On remue, on laisse le bain au repos pendant quelques minutes et on entre le filé bien humecté.

On teint à froid pendant 3/4-1 heure, sous le bain. Après teinture, on exprime bien, on laisse exposer à l'air pendant peu de temps, on rince et on acidule avec 1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique ; après quoi on rince encore une fois et on savonne à chaud.

Ecarlate Benzo BC

Cette nouvelle couleur de Benzidine fournit des rouges très vifs sur coton, ainsi que sur laine, mi-laine et soie.

Grâce à sa vivacité, à sa bonne solidité, au lavage et au foulon envers la laine blanche ainsi qu'à sa solidité au soufre et à la lumière, cette marque est d'une précieuse application pour laine. On la recommande pour la teinture de la laine en bourre, des fils peignés, cardés et filés pour couvertures, ayant à supporter une lessive normale ou un léger foulon sans dégorger sur le blanc. On peut aussi l'employer pour la teinture en pièce de la flanelle à laquelle on demande une solidité au lavage beaucoup plus grande que celle obtenue avec les ponceaux ordinaires.

L'Ecarlate Benzo donne sur mi-laine des nuances à peu près uniformes, en prenant certaines précautions au point de vue de la température du bain ; ces nuances peuvent être remontées à la Rhodamine. Dans la teinture de la mi-soie on observe que la soie prend une nuance plus vive et plus jaunâtre que le coton.

Les rouges obtenus sur soie sont assez solides à l'eau.

Le colorant en question unit très bien ; on l'emploiera non seulement pour tons rouges nourris mais également en combinaison pour la teinture des articles coton les plus divers.

On teint avec ce produit en bain additionné de sulfate de soude et quelquefois en outre de soude.

Les nuances obtenues sont unies, elles résistent bien aux alcalis et au soufre ; la solidité au lavage est faible pour le coton et normale pour la laine ; la solidité envers l'acide acétique est bonne, elle est moyenne à la lumière pour le coton et bonne pour la laine. Les nuances subissent au repassage une altération passagère.

Rouge Rosol B extra et Ecarlate Rouge G extra

Ces colorants se prêtent à la teinture de tons bleuâtres ou jaunâtres et rouges purs sur coton en bourre, filés et pièces. Ils fournissent aussi sur soie artificielle mordancée au tanin de belles nuances non fluorescentes et sur soie Chardonnet sans mordançage des roses jaunâtres fluorescents.

Pour teindre on mordance, selon l'intensité de la nuance, pendant quelques heures avec 1,5-6 % de tanin et on traite ensuite sur bain froid avec 0,75-3 % de tartre émétique durant 1/2 heure, quelquefois avec une addition d'une petite quantité d'acide acétique.

Ces colorants basiques sont d'une bonne solubilité, ils unissent bien, leur nuance jaunit sous l'influence des alcalis, elle est assez solide au lavage, solide aux acides, elle s'altère d'une manière passagère au repassage et quant à la solidité à la lumière et à la surteinte, elle est égale à celle de la Rhodamine.

Rouge pour drap BC

Ce produit destiné à la teinture de la laine donne des tons bordeaux nourris, vifs, d'une bonne solidité à la lumière, au lavage, au foulon et au décatissage. On l'emploiera soit seul, soit en combinaison avec d'autres colorants analogues, comme les Bruns Anthracène à l'acide pour produire des bruns foncés rougeâtres.

Les fabricants recommandent ce produit pour la teinture de la laine en bourre, peignée et filée pour couvertures, blouses et étoffes pour vêtements solides au lavage, de même que pour la teinture de la laine renaissance et des pièces devant résister au lavage et à la lumière.

Comme il tire bien en bain neutre de sulfate de soude, on peut employer le Rouge pour drap BC en combinaison avec les couleurs Benzidine pour la teinture des marchandises mi-laine.

On teint en un ou deux bains par le procédé suivant : on entre à 60° dans le bain de teinture additionné de 10 % de sulfate de soude cristallisé et de 3 % d'acide acétique, puis on porte à l'ébullition et on ajoute au bout de 1/2-3/4 d'heure 2-3 % d'acide acétique ou 1-2 % d'acide sulfurique. On maintient le bain à l'ébullition jusqu'à ce qu'il soit épuisé.

Teinture en un bain. — On opère comme ci-dessus puis on traite ensuite pendant 30-40 minutes au bouillon avec la moitié du poids du colorant de bichromate de potasse.

Teinture en deux bains. — On mordance comme à l'ordinaire avec du bichromate de potasse et du tartre ou autres agents, puis on teint en bain additionné de 2-5 % d'acide acétique.

Rouge d'Anthracène a l'acide 5 BL.

Cette nouvelle marque se distingue de la marque 3 B en ce sens qu'elle est notablement plus solide à la lumière. Elle possède en teinture directe une très bonne solidité au lavage et au foulon envers la laine blanche. Si l'on traite après teinture au fluorure de chrome, la nuance n'est guère modifiée, mais la solidité au lavage envers le coton blanc est de beaucoup améliorée.

On recommande le Rouge Anthracène à l'acide 5 BL pour teindre, à la place de la cochenille la laine en bourre, le peigné et les filés servant à la fabrication de fils à effets solides au lavage, de lisières, d'étoffes pour vêtements et blouses de couleurs. Ce rouge offre aussi de l'intérêt pour la teinture en pièces de la flanelle, car on demande pour cette teinture une solidité au lavage, supérieure à celle que présentent les rouges obtenus avec les Ponceaux ordinaires. Enfin il convient également pour la teinture de la soie et de la laine-soie ; les deux fibres se teignent à peu près de la même manière.

On teint en bain additionné de Sulfate de soude et d'acide acétique et au besoin d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Les alcalis font légèrement virer la nuance au bleu ; la solidité au soufre, au décatissage et au frottement est bonne ; la solidité à la lumière est très bonne.

Violet Benzo brillant solide 2 RL et BL

Ces nouvelles couleurs de benzidine fournissent des nuances vives et pures et en même temps très solides à la lumière.

Elles sont sous ce dernier rapport supérieures aux marques précédemment introduites dans le commerce.

Les fabricants recommandent ces nouveaux produits pour la production des tons lilas, héliotrope et violets, sur tout article de coton pour lequel on exige une bonne solidité à la lumière. On les emploiera également avec avantage en mélange avec les Bleus solides brillants, pour les tons bleus et avec le Jaune Chloramine entr'autres pour les nuances mode ; la marque 2 R en particulier est très recommandable dans beaucoup de cas, comme rouge pour couleurs mode. On teint en bain additionné de soude calcinée et de sulfate de soude par la méthode généralement employée pour les couleurs de benzidine.

Les nuances sont bien unies, la solidité aux alcalis et au frottement est bonne ; au lavage elle est aussi bonne en nuances claires, elle est bonne envers l'acide acétique et elle subit par le repassage une altération passagère.

Vert Solide bleuatre GS

Ce vert donne sur laine une nuance pure et d'une assez bonne solidité aux alcalis. On le recommande en mélange avec d'autres colorants égalisant bien pour la production des tons verts, olive, bruns, bleu marine, etc., sur étoffe bon marché pour hommes et pour dames de même que sur fils zéphir.

On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude cristallisé et 3-5 % d'acide sulfurique ou 10-15 % de bisulfate de soude. Ce colorant unit très bien ; les nuances obtenues présentent une bonne solidité aux alcalis (la nuance bleuit un peu), au décatissage et au frottement, une très bonne solidité au soufrage et une solidité suffisante à la lumière.

Vert foncé Algol B en pate

Cette nouvelle marque fournit un vert considérablement plus foncé que l'ancienne marque Vert Algol B en pâte et donne une nuance semblable au vert russe.

La teinture se fait en bain additionné d'hydrosulfite de soude ou de glucose (ou encore de dextrine) et de soude caustique. Les nuances les plus pures s'obtiennent d'après le procédé à l'hydrosulfite, tandis que la glucose donne plutôt un ton olive à reflet brunâtre.

On emploiera cette couleur seule pour la production de tons réséda et verts jaunâtres et, en mélange avec le Vert Algol B ou le Bleu Algol CF ou 3 G, pour la production de la nuance vert russe sur coton filé et en pièces La solidité des nuances obtenues est excellente au lavage, aussi ce colorant est-il tout particulièrement approprié à la teinture des articles solides au lavage, tels que chemises, blouses et étoffes pour vêtements.

Vert Katigène brillant G

Ce nouveau colorant au soufre donne une nuance extraordinairement pure, bien plus vive et plus jaunâtre que le vert Katigène 2 G.

Les nuances obtenues sont d'une bonne solidité aux alcalis et au lavage et d'une très bonne solidité à la lumière ; un traitement subséquent aux sels métalliques améliore la résistance à l'ébullition et fait virer la nuance au bleu.

Le Vert Katigène brillant G unit très bien ; les fabricants le recommandent soit seul, soit en mélange avec d'autres colorants Katigène, pour la teinture du coton en bourre et en fils pour tissage en couleurs ; il est aussi indiqué pour la teinture en pièces d'étoffes pour ouvriers, de tentures et d'étoffes d'ameublement pour lesquels on exige une grande solidité au lavage et à la lumière.

Pour teindre on dissout le colorant dans une quantité égale de sulfure de sodium, on ajoute cette solution au bain de teinture préalablement additionné de soude, puis on y introduit du sel marin ou du sulfate de soude et on teint ensuite à la manière des colorants au soufre.

Vert Katigène foncé 5 B extra conc.

Cette nouvelle marque est plus concentrée que les précédentes et permet d'obtenir avec une quantité moindre un Vert russe nourri que l'on peut nuancer à volonté avec le Jaune ou le Bleu Katigène.

Ce Vert unit bien et résiste très bien au lavage ; les fabricants ne recommandent pas un traitement subséquent aux sels métalliques car la nuance vire trop fortement vers le bleu. Ils préconisent le nouveau produit pour la teinture du coton en bourre, en filés et en pièces lorsqu'on exige une bonne solidité à la lumière et au lavage et une assez bonne résistance à l'ébullition.

On emploie pour la teinture la méthode habituelle pour les colorants au soufre.

Brun Noir Katigène BR extra conc.

Cette marque constitue un complément des marques déjà connues de cette même série de colorants au soufre. Elle est douée d'un grand rendement tinctorial et les nuances obtenues avec ce produit sont assez solides à l'ébullition pour qu'un traitement aux sels métalliques soit superflu. On recommande ce colorant soit seul, soit combiné avec d'autres couleurs au soufre, pour la teinture sur cuve ou sur appareils des nuances mode, bruns foncés, etc., sur coton en bourre, en filé et pièces.

La solubilité de ce produit est bonne, la solidité aux alcalis, aux acides, à la surteinte et au repassage est également bonne et la solidité à la lumière est très bonne.

Indigo bromé FB en pate et en poudre

Ces nouveaux produits donnent sur coton des nuances douées d'une solidité excellente au lavage et au bouillon, ainsi que d'une bonne solidité au chlore et à la lumière. Ils sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se réduisent et par leur nuance beaucoup plus vive et plus pure que celle de l'indigo.

L'indigo bromé FB en pâte convient pour la teinture du coton en pièces, du lin et mi-lin que l'on teint sur le jigger ou la machine à teindre à la continue ainsi que pour celle de la bourre et des filés pour tissage en couleur, toile pour matelas, tabliers, etc.

Teinture du coton. — On délaye le colorant avec de l'eau chaude, on ajoute la soude caustique et lentement l'hydrosulfite concentré en poudre de la B. A. S. F. (Lorsqu'on ajoute l'hydrosulfite la température de la solution ne doit pas dépasser 50-60°, toutefois pour l'Indigo bromé FB en poudre, il faut que la température soit de 60-70°).

Exemple : Empâter 1 kilogramme indigo bromé FB pâte avec :

Eau chaude.. 10 litres

ajouter ensuite :

Soude caustique à 30° Bé........................ 630 grammes (= 500 c. c.)

et

Hydrosulfite concentré en poudre B. A. S. F.......... 250 »

La solution doit avoir une couleur jaune d'or clair.

Cuve de teinture. — Il n'est pas nécessaire de rien ajouter à la cuve de teinture avant la solution du colorant, car les quantités de soude caustique et d'hydrosulfite sont en général suffisantes pour maintenir la cuve en bon état ; on ajoute, au besoin, particulièrement pour les teintes claires 1 centimètre cube de soude caustique à 30° Bé et 1 centimètre cube de solution d'hydrosulfite par litre de bain.

La solution d'hydrosulfite se prépare en dissolvant 3 33 kilogr. d'hydrosulfite concentré en poudre B. A. S. F. dans 25 litres d'eau froide et ajoutant après dissolution complète 1,75 l. de soude caustique à 30° Bé.

Proportion du bain. — Les filés se teignent ordinairement dans des bains de 1 : 15-1 : 20 ; dans la teinture sur le jigger on emploie 1 : 4-1 : 10.

Teinture. — On teint généralement 1/2-1 heure à 50-60°. Il est bon pour les tons clairs d'entrer à 30-35° et d'élever lentement la température à 50-60°. La marchandise doit prendre un ton jaune d'or pur ; si cela n'est pas le cas il faut renforcer le bain avec un peu de soude caustique et d'hydrosulfite.

On peut teindre la pièce tout aussi bien sur jigger ordinaire que sur jigger avec rouleaux en-dessous du bain, mais il faut si l'on teint sur jigger ordinaire ajouter une quantité un peu supérieure d'hydrosulfite.

Après teinture on exprime immédiatement et on laisse déverdir à l'air ; on peut aussi, de suite après avoir exprimé, rincer légèrement à l'eau froide et laisser déverdir ensuite. On acidule dans un bain chaud, renfermant par litre 1 centimètre cube d'acide sulfurique, on rince de nouveau et on savonne, cas échéant à la température de l'ébullition

L'indigo bromé FB convient aussi très bien pour la teinture de la laine et de la soie chargée ou non. Il donne sur laine des nuances qui, au plat et au reflet, sont plus rouges et sensiblement plus pures que celles de l'indigo.

Les fabricants recommandent l'indigo bromé pour la teinture de la laine peignée en bleu perle et bleu moyen pour étoffes de chemises, blouses, etc., qui doivent être solides à la lumière et au lavage, ainsi que pour la teinture des étoffes de fantaisie pour hommes et pour les lisières des pièces blanches.

On peut aussi employer ce produit pour la teinture de la laine peignée et de la laine en bourre pour bleu hussard, pour mélanges de bleu et de blanc

Enfin l'indigo bromé FB donne sur soie des teintures très pures, parfaitement solides à l'eau, au lavage et au bouillon et d'une excellente solidité à la lumière.

Bleu Marine Victoria L

Ce nouveau colorant bleu pour laine se distingue des anciennes marques de même nom par sa solidité à la lumière qui est de beaucoup supérieure. Il unit très bien et présente aussi une bonne solidité au frottement, en sorte qu'il convient très bien pour teindre en bleu Marine vif, les étoffes de confection pour dames et les étoffes de confection bon marché pour garçonnets.

Sa solidité au lavage envers la laine blanche étant relativement bonne, il est aussi recommandé pour la teinture des différents genres de filés.

On teint au bouillon en bain additionné de 10 % de sulfate de soude cristallisé et 3-5 % d'acide sulfurique, ou de 10-15 % de bisulfate de soude.

Bleu solide brillant 4G

Cette nouvelle marque est d'un ton pur, notablement plus verdâtre que la marque 2 G dont nous avons eu l'occasion de parler dans une de nos dernières Revues (1). On peut avec ce produit, soit seul, soit en combinaison avec la marque 2 G, obtenir des bleus verts vifs d'une excel-

(1) *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 79

lente solidité à la lumière et comme il unit bien, on peut aussi l'employer en combinaison avec les Jaunes chloramine, le Bordeaux Benzo lumière 6BL et le Rouge Benzo lumière 8BL pour obtenir toutes les nuances mode courantes pour lesquelles on demande une grande solidité à la lumière.

Les fabricants recommandent ce produit pour la teinture du coton en bourre, filés et pièces lorsqu'on exige une solidité supérieure à la lumière.

Sur mi-soie ce bleu tire sensiblement davantage sur le coton que sur la soie.

Il donne sur soie des bleus verts très vifs.

On teint comme avec les couleurs benzidine sur bain additionné de :

	Sulfate de soude cristallisé	20-40 %
ou	Sel marin	10-20 »
et	Soude calcinée	1- 2 »

Noir Diazoïque solide V

Ce noir fournit des nuances plus bleues que l'ancienne marque SD. Il donne, avec le développateur A, un bleu foncé, et avec le développateur H des tons noir bleu fleuris et nourris. Les nuances obtenues par diazotation et développement sont très solides au lavage et celles qui ont été développées avec le produit H sont également solides à la surteinte.

Ce colorant est recommandé pour la teinture du coton sous toutes ses formes, en bourre, en filés et en pièces, chaussettes, article tricot, fil à coudre, etc., pour lesquels on exige une bonne solidité au lavage

Il se prête bien, en outre, à cause de sa bonne solidité, aux acides pour la teinture des fils à effets noirs contenus dans les tissus laine On peut le combiner aux colorants pour laine tirant en bain neutre pour teindre en noir la mi-laine ; le coton se teint davantage que la laine. Enfin, dans l'emploi direct, il peut rendre des services pour la production de nuances noires sur soie artificielle.

On l'emploie par le procédé habituel pour les colorants diazotables.

Noir Diazo solide extra

Ce noir pour coton est caractérisé par sa belle nuance et sa bonne solidité au lavage et à la lumière ; il unit bien.

On l'emploie par la méthode habituelle pour les colorants diazo, et en développant avec le développateur A on obtient des teintes solides au lavage depuis le gris bleu jusqu'au bleu foncé, tandis que le développateur H fournit des nuances gris terne jusqu'à noir bleu nourri qui sont solides au lavage et à la surteinte.

On peut aussi utiliser ce noir en teinture directe, il donne alors en nuances claires des teintures d'une assez bonne solidité au lavage ; en le combinant avec les couleurs de benzidine, on l'utilise aussi comme couleur de nuançage pour les tons mode, bleu marine, etc. On le recommande pour la teinture du coton en bourre, des filés pour tissage et du fil à coudre, des bas, des articles de bonnetterie et des pièces ainsi que celle des fils à effet destinés à la surteinte. Il convient aussi très bien pour la teinture de la soie naturelle et de la soie artificielle.

Noir Noir Katigène R

Ce colorant au soufre est d'un fort rendement et fournit une très belle nuance nourrie. Il se dissout dans une fois et demie son poids ou le double de son poids de sulfure de sodium cristallisé, et s'emploie comme les autres couleurs au soufre. Il est à peine nécessaire de chromater après teinture pour augmenter la solidité au bouillon, car dans la plupart des cas, la solidité des nuances directes peut suffire.

Le noir noir katigène R sera employé pour la teinture du coton en bourre, des filés (cannettes et bobines croisées) et des pièces en cuves ou sur appareils. Il convient aussi outre le noir pour la production de gris bleu grand teint ou en combinaison pour celle des nuances olives et brunes.

Nouveau colorant de la maison J.-R. Geigy, à Bâle et à Grenzach (Baden).

Eriochrome Azurol B

Ce nouveau colorant au chrome, qui peut être traité au bichromate, est recommandé pour les cas où il faut obtenir un bleu vif d'une grande pureté.

On teint avec ce produit la laine préalablement mordancée, et on peut aussi teindre la laine ordinaire, puis ensuite passer la teinture au bichromate ou encore teindre en un seul bain additionné de bichromate de soude, d'acide acétique ou d'acide formique. En teignant sur laine chromée on obtient une nuance moins vive.

Les nuances obtenues sont absolument solides au foulon et au potting envers la laine, le coton mercerisé, la soie et la soie artificielle.

Les fabricants recommandent l'Eriochrome Azurol B pour teindre la laine ordinaire, la laine peignée, en écheveaux ou en pièces en bleu moyen ou foncé solide au porter et au foulon. On peut teindre en vases ouverts, en appareils mécaniques ou en cuves l'Eriochrome Azurol B seul ou en combinaison avec d'autres Eriochromes solides au porter et au foulon. La solidité à la lumière est bonne en nuances moyennes et surtout en bleus foncés ; le produit égalise bien, il n'est pas sensible à l'action du fer ou du cuivre et sa belle nuance est la même à la lumière artificielle.

Les fabricants indiquent le procédé suivant pour la teinture avec chromatage.

On entre la marchandise à 50° environ dans le bain renfermant la quantité de colorant nécessaire ainsi que 3-5 °/₀ d'acide acétique ; on manœuvre pendant un quart d'heure sans vapeur, puis on porte lentement la température à l'ébullition ; on ajoute après une demi-heure en arrêtant la vapeur encore 1-2 °/₀ d'acide sulfurique. Au bout d'un quart d'heure après cette addition, le bain est épuisé, on y ajouts alors 1/2-2 °/₀ de bichromate et on développe la nuance bleue en faisant bouillir pendant une demi-heure. Le carnet d'échantillons qui accompagne les indications que nous venons de relever, renferme de fort belles nuances bleues obtenues avec ce produit ainsi que des verts obtenus par combinaison avec le Jaune Eriochrome 6G.

Nouveaux colorants de la " Manufacture Lyonnaise de matières colorantes ", à Lyon.

Orangés solides Diamine EG et ER, Brun solide Diamine GB

Ces nouveaux produits appartiennent au groupe des couleurs diamine solides et ils se prêtent bien à toutes les applications de la teinture du coton, soit en flottes, en bourre, en pièces ou dans les appareils mécaniques. Ils unissent bien et peuvent être employés en mélange avec les autres colorants diamine en sorte que l'on peut obtenir par leur moyen et par un procédé très simple la plupart des nuances avec une excellente solidité.

Ces colorants conviennent aussi très bien pour la teinture des articles mi-laine et mi-soie ; ils montent très bien sur le coton et ne colorent que légèrement les fibres animales.

On teint sur coton en bain additionné de 1-2 °/₀ de carbonate de soude et suivant l'intensité de la nuance de 10-20 °/₀ de sulfate de soude ou de sel marin.

Pour la mi-laine on teint aussi au bouillon en bain renfermant 20 grammes de sulfate de soude par litre et pour la mi-soie 5-10 grammes de sulfate de soude et 2-3 grammes de savon par litre.

Ecarlates solides Diamine GS, 8BF et 10BF

Ces nouvelles marques d'écarlates qui ont une grande affinité pour la fibre sont spécialement recommandées pour la production de nuances solides aux acides sur coton (en bourre, en flottes et en pièces) ainsi que pour la teinture sur appareils mécaniques. Elles sont aussi intéressantes pour la teinture des articles mi-laine et mi-soie étant donné qu'elles teignent le coton beaucoup plus fortement que la fibre animale.

On teint le coton à l'ébullition à la manière habituelle pour les couleurs diamine en bain additionné de 1/2-1 °/₀ de carbonate de soude et suivant l'intensité de la nuance de 10-20 °/₀ de sulfate de soude ou de sel marin.

Les articles mi laine se teignent à l'ébullition en bain additionné de 20 grammes par litre de sulfate de soude neutre et les articles mi-soie en bain additionné de 5-10 grammes de sulfate de soude et 2-3 grammes de savon par litre.

Brun Alphanol B

Le Brun ci-dessus donne sur laine en teinture directe, sans aucun traitement supplémentaire, des teintes très solides au lavage et au foulon ainsi qu'à la lumière.

Les fabricants le recommandent particulièrement pour la teinture des filés solides au lavage et au foulon, spécialement des filés pour bonneterie ainsi que pour la teinture de la laine en bourre, des rubans de laine peignée et surtout pour la laine renaissance. Il convient également bien pour la teinture en pièces, ainsi que pour la production de bruns solides au lavage sur soie.

Pour teindre la laine, on garnit le bain avec :

10-20 °/₀ de sulfate de soude cristallisé 2 3 °/₀ d'acide acétique et le colorant, on entre vers 60°, on chauffe en une demi-heure au bouillon et on épuise le bain après une heure d'ébullition, en ajoutant de nouveau, s'il y a lieu, petit à petit, 2-4 °/₀ d'acide acétique.

Pour des mélanges avec le Jaune diamine, l'Ecarlate diamine et le Noir alphanol, il est préférable de commencer à teindre avec addition de 10-20 °/₀ de sulfate de soude cristallisé et 5 °/₀ d'acétate d'ammoniaque et d'épuiser les bains petit à petit en ajoutant un peu d'acide acétique.

Pour teindre la laine renaissance non carbonisée, les fabricants indiquent le procédé suivant : On teint de la manière habituelle pour les articles mi-laine, dans un bain de volume réduit, ad-

ditionné de 20-30 % de sulfate de soude cristallisé, on chauffe lentement à l'ébullition et on continue à teindre pendant une demi-heure à une température voisine de l'ébullition.

Quant à la soie, on la teint de la façon habituelle sur bain de savon légèrement coupé à l'acide acétique.

Brun bronze Diamine PE

Ce produit est recommandé pour la production de nuances mode et de bruns bronze, pour la teinture du coton ordinaire et du coton mercerisé, en flottes, ainsi que pour celle du coton en bourre, de la soie artificielle et pour la teinture dans des appareils mécaniques. On peut aussi l'utiliser avantageusement pour la teinture des articles mi-soie, car il teint le coton beaucoup plus fortement que la soie.

Les nuances obtenues avec ce colorant sont d'une bonne solidité au lavage, elles ne sont pas altérées par l'acide acétique à 50 %, ni par l'acide chlorhydrique étendu ; elles deviennent plus verdâtres sous l'influence du soufre, mais la couleur primitive revient après lavage.

On teint le coton par la méthode usuelle pour les couleurs diamine, c'est-à-dire au bouillon en bain additionné de carbonate et de sulfate de soude.

Khakis Immédiats G et D

On peut au moyen de ces deux marques obtenir directement les nuances Khakis courantes.

Ces deux colorants qui se distinguent par une excellente solidité à la lumière et au lavage, possèdent un pouvoir égalisant remarquable et ils peuvent être nuancés avec les autres couleurs au soufre, telles que le Noir, le Vert foncé, le Cachou et le Jaune Immédiats.

Ces produits conviennent très bien pour la teinture du coton sous toutes ses formes et spécialement pour la teinture dans des appareils mécaniques. Leur solidité au lavage, au soufre, à la lumière et aux acides est très bonne.

On teint par la méthode employée pour les colorants au soufre. En traitant, après teinture avec :

Bichromate de potasse .... 1,5 %
Sulfate de cuivre .... 1,5 »

et

Acide acétique .... 3 »

la solidité à la lumière, déjà excellente en teintes directes, est encore considérablement augmentée.

Violet Oxydiamine BF

Cette nouvelle couleur fournit en teinture directe un violet très vif ; diazoté et copulé avec l'α ou le β-naphtol, elle donne un bleu très solide au lavage et aux acides. Les nuances obtenues avec l'α-naphtol sont un peu plus violacées que celles que donne le dérivé β.

Le Violet en question présente une grande affinité pour le coton, aussi est-il très intéressant pour la production de bleus et violets foncés, tant sur bourre que sur flottes et sur pièces. Les nuances développées conviennent aussi particulièrement bien pour la teinture de chaînes solides aux acides.

Vert Nitrazol Diamine G

Ce Vert, teint à la manière habituelle pour les couleurs diamine, puis copulé avec le Nitrazol C ou Paranitraniline diazotée, donne un vert extrêmement solide à la lumière et d'une bonne solidité au lavage.

Ce colorant, qui présente un grand intérêt pour l'impression, sera, en outre, avantageusement employé pour la teinture du coton en bourre, en flottes et en pièces, ainsi que pour la teinture sur appareils mécaniques.

Les nuances obtenues sont très solides au lavage, à la lumière ; elles ne bleuissent que d'une façon minime sous l'influence de l'acide acétique à 50 % ainsi que sous l'influence du soufre, mais dans ce dernier cas elles reviennent après lavage.

Bleus Diaminéral CVB et 3RC

Ces deux nouvelles marques se distinguent par leur bonne solubilité et leur excellente affinité pour la fibre. Elles conviennent pour toutes les branches de la teinture du coton et sont particulièrement intéressantes pour la teinture dans des appareils mécaniques. Elles sont aussi recommandées pour la teinture de la soie artificielle.

Employés en teinture directe ces deux colorants fournissent des nuances vives allant du bleu au bleu violacé, d'une bonne solidité au lavage. Un traitement au sulfate de cuivre ou au bichromate de potasse et sulfate de cuivre augmente considérablement la solidité au lavage et à la lumière.

Par diazotation et développement au β-naphtol on obtient des nuances bleues solides au lavage et aux acides ; la copulation avec le nitrazol C fournit des teintes sensiblement plus foncées et un peu plus ternes dont la solidité au lavage est augmentée.

Ces deux colorants peuvent aussi être employés pour la teinture des articles mi-laine et mi-soie étant donné qu'ils teignent plus fortement le coton que la laine et la soie.

Bleus Alphanol GN, BR extra et 5RN

Ces produits donnent sur laine des nuances allant du bleu marine au bleu foncé, d'une excellente solidité au lavage, au foulon, aux alcalis, au frottement et à la lumière ; ces nuances ne changent pas à la lumière artificielle.

Les Bleus Alphanol offrent un grand intérêt pour la teinture des filés solides au lavage et au foulon, de la laine en bourre, de la laine renaissance, des rubans de laine peignée ainsi que pour la teinture en pièces.

Ils conviennent également bien pour la teinture des articles mi-laine ainsi que pour la production de teintes solides à l'eau et au lavage sur soie

Leur bonne solubilité permet de les employer avantageusement pour la teinture dans des appareils mécaniques.

La marque GN donne des bleus verdâtres, la marque 5RN donne des bleus rougeâtres et la marque BR extra tient le milieu, tout en possédant environ le double du rendement.

Voici le procédé de teinture recommandé par les fabricants :

Laine. — On garnit le bain avec :

Sulfate de soude cristallisé	10-20 %
Acétate d'ammoniaque (neutre) et le colorant	5 »

On entre à 40-50° la marchandise préalablement débouillie ; on chauffe au bouillon en une demi-heure et on teint pendant environ 1 heure en faisant bouillir légèrement. Pour les teintes foncées on épuise le bain, s'il y a lieu, en ajoutant peu à peu une petite quantité d'acide acétique. S'il s'agit de produire des nuances qui doivent subir un fort décatissage, il convient d'ajouter, après épuisement du bain, 3 % de sulfate de cuivre et de traiter pendant encore 20-30 minutes à l'ébullition. On obtient ainsi une nuance plus terne et plus foncée.

Il est essentiel de débouillir à fond la marchandise, spécialement pour la teinture des filés et des pièces ; les tissus carbonisés doivent être neutralisés complètement avant la teinture.

Il faut veiller à ce que le bain de teinture ne soit pas alcalin, mais légèrement acide. Si la marchandise est encore légèrement alcaline, il convient d'ajouter au bain en commençant à teindre 1/2 % d'acide acétique et 1/2 % de bichromate de potasse.

Pour nuancer, et spécialement lorsque la solidité au foulon entre en jeu, il convient d'employer les colorants acides solides au foulon, tels que le Vert foulon brillant, le Bleu foulon brillant, le Bleu formyle et le Noir Alphanol ; pour le nuançage des teintes sur pièces on peut se servir du Tetracyanol A, du Bleu Lanacyl BB, du Violet acide 6BS, de la Lanafuchsine SG, SB et de l'Orangé extra.

Soie. — On teint de la façon habituelle sur bain de savon légèrement coupé à l'acide acétique.

Noir Diamine DB

Cette nouvelle marque est destinée aussi bien à la teinture directe qu'à la teinture par développement.

Etant très soluble elle unit bien et convient pour la production, en teinture directe, de bleus gris et bleus foncés ainsi que de toute nuance mode et composée. Développée avec le β naphtol elle donne des nuances bleu marine et avec la diamine des noirs très nourris et très intenses.

Ce Noir intéresse toutes les branches de la teinture du coton, spécialement la teinture sur appareils mécaniques. Grâce à sa bonne résistance aux acides on peut le recommander pour la production de teintes solides aux acides sur coton en chaîne. Il convient de même très bien pour la teinture du coton en bain froid.

Le Noir Diamine DB donne, en outre, sur soie artificielle, de très belles teintes, de grande intensité et se prête aussi à la teinture des articles mi-soie.

Les nuances obtenues sont, entr'autres, d'une très bonne solidité au lavage, aux acides et au soufre.

Noirs Anthracène au chrome PPS extra et PPC extra

Ces nouvelles marques se distinguent par leur remarquable solidité au lavage, au foulon et au potting ; elles sont, en outre, plus solides à la lumière que les anciennes marques de Noir Anthracène au chrome.

Ces produits sont très solubles et unissent bien ; ils conviennent aussi bien pour la teinture sur appareils mécaniques que pour la teinture en barques ouvertes.

On les recommande pour teindre la laine en bourre, les rubans de laine peignée, laine filée et tissus de laine, pour lesquels on exige une bonne solidité à la lumière, au lavage, au foulon, au potting et à la transpiration.

La marque PPS extra donne un noir un peu plus bleuté que la marque PPN ; elle ne colore pas le coton blanc. Quant à la marque PPC extra elle fournit un noir très nourri, de nuance plus violacée.

Procédé de teinture. — On ajoute au bain 2-3 % d'acide acétique à 6° Bé et le colorant dis-

sous dans de l'eau de condensation; on entre vers 70-80°, on porte à l'ébullition en 20 minutes et on maintient cette température pendant environ une demi-heure ; on épuise ensuite en ajoutant au bain 2 3 % d'acide sulfurique ou 5-8 % de bisulfate de soude, jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une coloration faiblement rougeâtre. On traite ensuite à l'ébullition pendant une demi-heure avec 2-3 % de bichromate de potasse.

On peut aussi remplacer l'acide acétique et l'acide sulfurique par de l'acide formique ; dans ce cas on commence à teindre en bain additionné de 0,5 % et on épuise avec 2-3 % d'acide formique à 85 %. Pour le surplus, la marche des opérations est la même que ci-dessus. Lorsque le Noir Anthracène au chrome PPS extra est employé dans des récipients neufs en cuivre, il convient d'ajouter d'abord au bain chaud 1-2 % de sulfocyanure d'ammonium, de bien agiter, puis de laisser ensuite reposer pendant 15-20 minutes avant d'ajouter le colorant et l'acide.

Pour dissoudre de fortes quantités de colorant il est recommandable d'ajouter une petite quantité d'ammoniaque.

Couleurs Duotal pour articles mi-laine (Carnet d'échantillons)

Les couleurs Duotal appartiennent à une nouvelle série de colorants au moyen desquels il sera désormais possible, d'après les fabricants, de teindre en bain unique, les articles mi-laine les plus difficiles, tels que peluches, imitations de peau de loutre, tissus de confection, etc., et cela d'une façon parfaite, sans que la qualité du tissu en souffre.

La carte d'échantillons en question illustre quelques applications de ces couleurs.

On teint, comme dans le procédé habituellement suivi pour la teinture des articles mi-laine en bain unique, dans un bain neutre, de volume restreint, contenant par litre, outre le colorant nécessaire, 20 grammes de sulfate de soude cristallisé. On fait bouillir le bain, puis on entre la marchandise et on teint, pendant environ une demi-heure sans chauffer ; au bout de ce temps, on chauffe de nouveau à l'ébullition, que l'on maintient pendant une demi-heure à une heure. On rince ensuite convenablement, en ajoutant, s'il y a lieu, un peu d'acide acétique au dernier bain de rinçage.

Lorsqu'on teint les tissus mi-laine contenant de la soie, on fait bouillir moins longtemps et on laisse la marchandise refroidir dans le bain pendant une demi heure à trois quarts d'heure. Dans ce cas également, on rince bien et on acidule avec une petite quantité d'acide acétique.

On peut employer presque tous les colorants diamine pour nuancer les couleurs Duotal.

Nouveaux colorants des " Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning ", à Hœchst-s/M., succursale à Creil (Oise).

Rouge Hélindone 3B en pate a 20 %

Ce Rouge est un colorant se teignant sur cuve ; il fournit une nuance rouge bleuté vif et il est particulièrement recommandé pour les combinaisons avec l'Indigo et ses dérivés bleus.

Les teintures sont très solides à l'eau au lavage, au chlore et à la lumière, aussi ce colorant est-il indiqué pour la teinture grand teint sur coton et pour les indiennes.

Voici le procédé de teinture tel qu'il est proposé par les fabricants de ce produit :

Teinture du coton et des autres fibres végétales avec le Rouge Hélindone 3B enpâte, 20 %.

Cuve-mère. — 10 kilogrammes de colorant sont empâtés avec :

Eau.. 15 litres

et

Soude caustique à 40° Bé.................................. 3 »

puis on ajoute :

Hydrosulfite concentré en poudre.............................. 2 kilogr.

et on chauffe à 50° jusqu'à ce que la solution soit verdâtre. Pour la *cuve de teinture* on emploie de l'eau non calcaire ou à défaut de celle-ci de l'eau corrigée par addition de 20-30 grammes de carbonate de soude et 2-3 grammes d'hydrosulfite concentré par 100 litres. On additionne l'eau de ces ingrédients quelques heures à l'avance et on la décante avant de s'en servir. Si l'eau est calcaire, il est en outre avantageux d'ajouter du savon Monopole ou de l'Huile Turcone à la cuve-nère.

On emploiera, pour les proportions indiquées ci-dessus, environ 2 kilogrammes de ces produits.

On chauffe à 40-60° et on ajoute la quantité voulue de cuve-mère. Selon l'intensité de la nuance à produire, la cuve à teinture doit contenir 2,5-7,5 gr. de Rouge Hélindone 3B en pâte à 20 % par litre. On teint à 60° pour les cuves de cette dernière concentration et pour les cuves moins concentrées on peut abaisser la température à 40° ; on teint en deux à quatre passes, selon l'intensité de la nuance à obtenir; la première passe est de vingt à trente minutes et les suivantes peuvent être moins longues. Après chaque passe on tord régulièrement et on laisse oxyder à l'air ; après la dernière passe on rince et on savonne un quart d'heure à l'ébullition avec 2 grammes de savon de Marseille par litre. Le savonnage avive et fait légèrement jaunir la nuance. Si la cuve est abandonnée un certain temps (par exemple la nuit) et si elle se refroidit,

le colorant peut se déposer ; il faut alors chauffer légèrement et ajouter peu à peu de l'hydrosulfite et de la soude caustique. On doit cependant éviter un excédant de cette dernière, car le colorant est moins soluble en milieu fortement alcalin.

Le Rouge Hélindone se prête également bien à la teinture du coton en bourre, en écheveaux, en cannettes, en bobines, en chaînes et en pièces.

Le Rouge Hélindone 3B en pâte peut être employé *sur laine* et *sur soie* comme l'Indigo. On prépare la cuve-mère *pour laine* comme suit :

Rouge Hélindone 3 B en pâte à 20 %	10 kilogr.
Soude caustique à 40° Bé	3 litres

et

Hydrosulfite O	20 »

sont chauffés à 50-55° jusqu'à dissolution.

La cuve de teinture est garnie et conduite comme pour l'indigo. Le Rouge en question sur laine est très solide à la lumière, aux alcalis et au foulon, mais la nuance obtenue par oxydation à l'air n'est pas complètement développée, elle s'avive sensiblement par des traitements chauds et humides tels que le décatissage, l'ébullition en bain acide, etc. Il faut donc tenir compte de ce changement lorsqu'on teint à l'échantillon.

Le Rouge est complètement développé *sur soie* par un bain de savon bouillant que l'on fait subir à la soie après l'oxydation à l'air.

Le Rouge Hélindone sur soie est solide au frottement, à la lumière et à l'eau ; ce colorant peut être employé soit seul pour rouge, soit en mélange avec le nouvel Indigo MLB/2B pour lilas et héliotrope très solides.

Vert noir Amido B

Cette nouvelle couleur pour laine unit bien et est très solide à la lumière, au frottement et aux alcalis. On l'emploiera pour la production de vert foncé solide à l'usage, sur tissus de confection pour dames et pour hommes et sur filés destinés à subir un léger foulon à l'eau ou au savon ; il tire bien en bain neutre, ce qui le rend intéressant pour la teinture de la mi-laine.

On teint en bain additionné de 10-20 % de sulfate de soude et 3 % d'acide sulfurique ; on entre à 40-50°, on chauffe lentement et on fait bouillir une heure à une heure et demie.

Lorsqu'il s'agit de teindre des étoffes lourdes et serrées, on commence en bain additionné de 20 % de sulfate de soude et de 3 % d'acide acétique et on ajoute dans la suite 1-2 % d'acide sulfurique pour épuiser le bain.

Indigo MLB/2B pate a 20 %

Cette nouvelle marque donne sur laine un bleu bleu pur et vif qui est très apprécié pour drap fin et qui est d'une solidité remarquable.

Sur coton elle fournit des teintures plus verdâtres et encore plus vives que la marque MLB/BR. La solidité est à peu près la même ; la nouvelle marque a plus d'affinité pour la fibre que l'indigo MLB et elle est plus solide au lavage tout en étant aussi solide à la lumière que cette dernière.

L'indigo MLB/2B est aussi recommandé pour la productiou sur soie de nuances solides à l'eau et à la lumière, à cause de sa pureté et de sa vivacité.

On teint avec ce produit la laine et le coton en cuve en présence de lessive de soude et d'hydrosulfite.

Bleu mordant solide EG

Ce colorant pour laine se teint en un seul bain additionné de sulfate de soude, d'acide acétique et d'acide sulfurique, avec développement subséquent par addition de bichromate de soude, ou en deux bains sur laine mordancée au chrome.

La teinture résiste très bien au finissage et à l'usage ; ce Bleu étant très soluble égalise bien. On peut l'employer aussi bien en appareils que sur les barques ouvertes. Si l'on teint sur appareils en cuivre, il faut ajouter 150 grammes de sulfocyanure d'ammoniaque par 1 000 litres de bain.

Les teintures obtenues sont solides au foulon, au décatissage, mais lorsqu'elles sont très nourries, elles dégorgent légèrement en bleu au potting et verdissent insensiblement. La solidité à la lumière répond à toutes les exigences et la résistance aux alcalis et aux agents alcalins est très bonne ; enfin le Bleu mordant solide EG est solide aux acides et résiste parfaitement à l'échardonnage à l'acide sulfurique.

Les fabricants estiment que grâce à sa solidité et à la facilité avec laquelle il unit, le Bleu mordant solide est appelé à devenir un produit précieux pour la teinture grand teint de bleu et de mélanges foncés tels que le brun, le tabac, le gris ardoise, l'olive et le gros vert sur laine en bourre, peignés, filés et pièces. On emploiera de préférence, pour le nuancer, les colorants développés au chrome tels que le Grenat d'alizarine à l'acide R, le Rouge d'alizarine à l'acide B et G, le Jaune d'alizarine S en poudre et autres.

Gris d'alizarine a l'acide R et Noir bleu d'alizarine a l'acide 3BN

Ces deux produits sont des colorants pour chrome qui peuvent être teints par le procédé en un bain et par le procédé en deux bains, sur barques ouvertes et sur appareils. Ils sont très solides au foulon, à l'échardonnage à l'acide, au décatissage, au potting, à la sueur, au frottement et à la lumière.

Le gris est un peu moins solide que le Noir-bleu, mais il est très riche et unit bien ; on l'emploiera donc de préférence (car il joint encore à ces qualités celle d'être bon marché), pour la teinture des articles courants, bon marché et solides ainsi que pour la teinture de laine de qualité inférieure et de mélanges de laine dont la régularité laisse à désirer.

Le noir bleu en revanche est un produit excessivement solide sous tous les rapports et répond aux exigences les plus rigoureuses.

Les fabricants recommandent ces deux colorants comme composant bleu pour beige, mode et gris ardoise solides à l'usage sur laine en bourre, sur peigné, sur fils de laine peignée, en écheveaux et en cannettes et sur pièces.

On emploiera de préférence, pour les nuancer, des colorants rouges et jaunes tout aussi solides, tels que le Grenat d'alizarine R et le Jaune d'alizarine S en poudre.

Noir d'alizarine a l'acide SK et SKT

Ces deux nouvelles marques sont aussi solides que les anciennes marques ; elles sont très solubles et se prêtent particulièrement bien à la teinture sur appareils ; elles unissent bien et sont solides au foulon, à la lumière et au décatissage, on peut donc les employer avec avantage dans toutes les branches de la teinture grand teint, sur laine en bourre, peignes, filés et pièces.

On commence à teindre en bain additionné de 10 °/₀ de sulfate de soude et de 3 °/₀ d'acide acétique ; en outre à 50° et on porte à l'ébullition en une demi-heure, on ajoute 2-3 °/₀ d'acide sulfurique après une demi-heure d'ébullition ; on fait ensuite bouillir jusqu'à épuisement du bain, on ajoute 2-3 °/₀ de bichromate et on développe par un bouillon de une demi-heure à trois quart d'heure. Il faut avoir soin de bien dissoudre le colorant avant de l'introduire dans le bain. On peut aussi teindre avec ces nouveaux colorants sur mordant de chrome ; on mordance et on teint comme de coutume, puis on ajoute 1/2-1 °/₀ de bichromate au bain épuisé pour compléter le fixage.

Noir Dianile spécial EBV concentré

Ce noir substantif est un complement de la marque EB qui est verdâtre, tandis que le nouveau produit donne un noir violacé doué des mêmes qualités.

On le recommande pour la teinture du coton en pièces, en filé et en bourre et il convient bien à la *teinture sur appareils à circulation.*

On teint en bain de sel marin et de sulfate de soude, en présence de 1-2 °/₀ de carbonate de soude.

La solidité au lavage est satisfaisante ; en traitant la teinture au Noir Azophore PN on l'améliore encore et on corse sensiblement la nuance ; la solidité à la lumière est bonne et le produit unit très bien ; il peut être employé pour mélanges et nuances fantaisie.

Si l'on exige une bonne solidité au foulon, il faut traiter la teinture pendant une demi-heure à 90° avec 2 °/₀ d'aldéhyde formique. On recommande l'emploi du Noir Dianile spécial EBV concentré pour la teinture du coton dans tous les états de sa fabrication, ainsi que pour la teinture de la mi-laine. On teint cette dernière en bain neutre bouillant ou presque bouillant additionné de sulfate de soude et on obtient un beau noir très solide à la lumière et au décatissage.

Indigo MLB sur laine (Carnet d'échantillons)

Ce très beau carnet d'échantillons renferme outre les échantillons teints avec l'indigo MLB toutes les indications voulues sur les différents modes d'emploi, c'est-à-dire sur les diverses cuves que l'on peut utiliser pour teindre telles que la cuve de Hœchst à l'ammoniaque et à l'hydrosulfite, la même à la soude et à l'hydrosulfite et la cuve à fermentation ; on y trouvera aussi des indications précieuses sur les produits employés ainsi que sur les réactions de l'indigo sur la fibre.

Un autre petit *carnet d'échantillons* de la même maison nous montre des *nuances vertes et bleues obtenues avec le Vert Cyanine N et le Bleu marine LER sur tissu de laine.* Ces nuances ont été préparées en teignant pendant une heure à une heure et demie à l'ébullition en bain additionné de 10-20 °/₀ de sulfate de soude et 3-5 kilogrammes d'acide sulfurique ou d'une quantité équivalente de bisulfate de soude, le tout pour 100 kilogrammes de marchandise.

Les nuances modernes solides au porter teintes en un bain sur tissu de laine font aussi l'objet d'un carnet où nous trouvons le procédé qui a servi à obtenir les échantillons présentés ainsi que des échantillons teints avec les couleurs types qui sont dans ce cas : le Jaune d'alizarine S en poudre, le Grenat d'alizarine à l'acide R, le Noir Bleu d'alizarine à l'acide 3BN et le Bleu carmin A.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Orangé solide diamine ER	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brune	Orange rouge	Brunit et fonce fortement	Pas de changement, puis léger précipité	Pas de changement	Violet-gris
EG	»	Poudre rouge-brun	Jaune	Brunit légèrement, fonce, puis léger précipité	Pas de changement	Pas de changement	Brun-noir
Ecarlate solide diamine GS	»	Poudre rouge	Rouge jaunâtre	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Rouge
8 BF	»	Poudre rouge-brun	Rouge	Violet et précipite	Jaunit légèrement	Pas de changement, puis précipite	Violet-rouge
10 BF	»	»	»	»	»	»	»
Brun solide diamine GB	»	Poudre grise	Brun-rouge	Fonce	Pas de changement	Pas de changement	Violet-brun
Brun Bronze diamine PE	»	Poudre noire	Brun jaunâtre	Jaunit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Violet-rouge
Violet Oxydiamine BF	»	»	Violet	Pas de changement, puis précipite	»	Bleuit légèrement, puis précipite	Bleu
Vert Nitrazol diamine G	»	Poudre noire	Rouge-violet	Vert, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	»
Bleu Diaminéral 3 RC	»	Poudre noir-bleu	Violet-bleu	Se décolore à la longue, puis précipite	Rougit, puis précipite	Pâlit, puis précipite	»
CVB	»	»	»	Pâlit, puis précipite	»	»	Bleu-vert
Noir Diamine DB	»	Poudre noire	Violet rougeâtre	Pas de changement, puis précipite	Rougit légèrement	Rougit légèrement	Bleu
Rouge Benzo lumière 8 BL	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre brune	Rouge	Trouble, puis précipite	Violet	Pas de changement	Bleu-vert
Bordeaux Benzo lumière 6 BL	»	Poudre noir-brun	Rouge	Précipite	Violet, puis précipite	Violet, puis précipite	»
Violet Benzo brillant 2 RL	»	Poudre noire	Rouge, légèrement violet	Violet-bleu, puis précipite	Violet bleuâtre, puis précipite	Violet-bleu, puis précipite	»
BL	»	»	Violet-rouge	Bleu-vert, puis précipite	Fonce légèrement, puis précipite	Pas de changement	»
Brom-Indigo FB en pâte	»	Pâte bleue	Bleu	Précipite	Vert, puis précipite	Se décolore, puis précipite légèrement	Bleu
Noir Diazo solide V	»	Poudre noire	Vert-bleu	Violet-bleu	Vert	»	Violet-brun

LES POIDS ATOMIQUES

POIDS MORT ET POIDS VIF

Par MM. **Julien Delauney** et **Maurice Garnier.**

Considérons l'ensemble des corps simples ci-après, disposés comme le préconise M. Lothar Meyer. De cette façon les corps se suivent horizontalement d'après la valeur croissante de leur poids atomique et forment verticalement des groupes dans lesquels les propriétés sont analogues :

Az	O	F	Na	Mg	Al	Si										
P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge
As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Mn	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
							Ta	W	Mn	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Cet ensemble représente la grande majorité des corps simples connus ; on n'a laissé, en effet, de côté, en dehors des corps nouvellement découverts, que Li — Gl — B et C, les sept corps consécutifs de Sb à Ce et quelques corps radioactifs.

Nous avons admis les poids atomiques donnés par la Commission internationale, mais nous les avons modifiés en partant de la base : H $= 144$ ou 12^2. C'est l'adoption de cette mesure, à la suite de nombreux tâtonnements, qui nous permettra de faire les constatations qu'on trouvera plus loin.

Opérons sur les poids atomiques, ainsi transformés, les réductions ci-après :

7^3	pour les corps de la		première ligne horizontale		....	(de Az à Si)
14^3	»	»	deuxième	»	....	(de P à Ge)
21^3	»	»	troisième	»	....	(de As à Sn)
28^3	»	»	quatrième	»	....	(de Ta à Pb).

Si l'on vient à placer les corps à la suite l'un de l'autre d'après les valeurs croissantes des poids atomiques ainsi réduits, on constate que les corps, appartenant à un même groupe vertical, se trouvent réunis les uns à côté des autres et que l'ensemble forme une suite dans laquelle les propriétés se modifient d'une façon régulière. Les corps se disposent, en effet, dans l'ordre suivant :

As.........	1475	Ca........	2984	Mo	4495	Pd	5995
Az.........	1657	Mg	3137	V	4572	Ag........	6199
P...........	1684	Sr........	3251	Cr........	4700	Au	6220
S...........	1836	Y.........	3455	Mn.......	5112	Cu........	6340
O	1941	Al........	3529	Fe........	5240	Zn........	6600
Se.........	2055	Sc	3556	Ru	5307	Hg........	6620
Br..........	2163	Zr	3683	Os........	5332	Cd........	6835
Cl	2320	Si	3713	Rh	5495	Tl	7204
F..........	2369	Ta........	3904	Ir	5620	In	7207
K	2848	Ti	4128	Ni........	5640	Ga........	7256
Na	2949	Nb........	4207	Co........	5684	Pb........	7604
Rb	2953	W........	4332	Pt........	5876	Ge........	7612
						Sn........	7779

On n'observe d'irrégularité que pour le trio V — Nb — Ta, dont Ta apparaît trop en avant et V trop en arrière. Il semble donc qu'on puisse concevoir le poids atomique d'un corps simple comme formé de deux nombres, l'un qui serait égal à 7^3, 14^3, 21^3 ou 28^3 et n'aurait pas d'influence sur les propriétés chimiques, l'autre, dont dépendraient ces mêmes propriétés, qui se modifieraient progressivement à mesure que le nombre croîtrait. En raison de leur rôle, nous pouvons désigner ces deux composants du poids atomique sous les noms respectifs de *poids mort* et de *poids vif*.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

Moyens de reconnaître la présence de l'eau oxygénée dans le lait.

Par **M. E. Feder.**

(Communication du *Chemische Untersuchungsamt* d'Aix-la-Chapelle.)

(*Zeits. für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmtitel*, **1908**, p. 234-236.)

Récemment on a fort recommandé et employé l'eau oxygénée comme substance propre à conserver le lait. Elle aurait avant tout, sur les autres substances employées pour cet usage le grand avantage de se décomposer pendant la durée de la conservation et par conséquent d'être inoffensive (1).

Le chimiste qui s'occupe du contrôle des denrées alimentaires, doit cependant tout d'abord, considérer l'emploi de l'eau oxygénée comme défendu ; il est donc important pour lui de connaître une réaction simple qui décèle la présence de l'eau oxygénée dans le lait, même en très petites qu antités.

Fritzmann (2) le premier a observé la coloration d'un violet bleuté qui se produit en présence de traces de formaldéhyde quand on mélange avec de l'acide sulfurique un lait baptisé à faible teneur en nitrates, le mélange étant fait dans les proportions indiquées dans le procédé de Gerber pour la détermination de la matière grasse. Il a fait remarquer l'importance de cette coloration comme moyen de reconnaître la présence de l'acide azotique dans le lait. Ce procédé a été plus employé sous la forme recommandée par Gerber et Wieske (3).

Le « réactif pour nitrate » préparé d'avance par addition d'un peu de formaldéhyde à de l'acide sulfurique concentré, est ajouté en quantité égale au lait à essayer et mélangé avec lui. En présence d'acide azotique, il se produit une coloration d'un violet bleuté. Pourtant cette réaction ne permet en aucune façon de tirer une conclusion.

K. Farnsteiner (4) reconnut que la réaction de Hehner pour formaldéhyde ne se produit pas avec un acide sulfurique tout à fait pur et qu'elle n'a pas lieu même en présence d'une trace de perchlorure de fer. Ce chlorure de platine agit de même, ainsi que le bichlorure de mercure et le permanganate de potasse, quoique un peu moins bien.

La production de la réaction dépend de la présence d'un corps oxydant. Ce fait a été mis de nouveau en évidence depuis peu par Rosenheim (5). Un grand nombre d'oxydants agissent comme l'acide azotique. Parmi ceux-ci, il faut encore ajouter l'eau oxygénée qui, éventuellement, peut se trouver dans le lait. Effectivement, quand on mélange du lait contenant de l'eau oxygénée au « réactif pour nitrates » il se produit des colorations violettes dont la pureté et l'intensité dépendent de la quantité d'eau oxygénée ajoutée.

Quand la teneur du lait en eau oxygénée est de 0,03 %, il se produit une coloration d'un violet sale ; au contraire, cette coloration est d'un violet pur quand elle est produite par des nitrates. Néanmoins, il convient, avant de rechercher la présence de l'acide azotique au moyen du réactif pour nitrate, de s'assurer de l'absence d'eau oxygénée.

On obtient une réaction plus belle et plus recommandable avec le lait contenant de très faibles quantités d'eau oxygénée quand, après y avoir mis une goutte d'une solution faible de formaldéhyde, on ajoute un égal volume d'acide chlorhydrique (densité : 1,19). Il se produit alors de magnifiques colorations violettes. En employant des quantités assez fortes, le mélange à volumes égaux de lait et d'acide chlorhydrique concentré produit une élévation de température (30 à 35°) assez forte pour que la réaction soit amorcée.

En faisant bouillir le mélange, elle se produit immédiatement. Pourtant, par ébullition du lait pur avec l'acide chlorhydrique concentré, il se produit de faibles colorations d'un violet sale qui seraient dues, d'après C. Amthor (6), à une réaction entre les composés albuminoïdes et le sucre du lait. Ces colorations parasites ne se produisent pas encore à 60°, mais cette température suffit pour permettre de reconnaître en très peu de temps la présence de l'eau oxygénée dans le lait au moyen d'acide chlorhydrique contenant de la formaldéhyde. Les meilleures conditions opératoires consistent à mettre, dans un tube à essai, 5 centimètres cubes de lait plus 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionnés d'une goutte de solution faible de formaldéhyde à placer dans une étuve chauffée à environ 60° et à observer pendant un temps très court (3 à 4 minutes au plus) après avoir agité plusieurs fois.

L'addition de 0,01 % d'eau oxygénée provoque une très belle réaction dans un temps très court ; la réaction est encore nette pour une teneur de 0,006 %, mais une teneur de 0,003 ne donne plus qu'une très faible coloration violette En suivant le procédé indiqué, le lait exempt d'eau oxygénée donne progressivement (après plusieurs minutes) une coloration jaune.

(1) Ceci n'est vrai, comme le fait remarquer A. Renard et ainsi que j'ai pu le confirmer par des essais publiés simultanément, que jusqu'à une certaine limite. Dès que la teneur du lait en eau oxygénée a atteint une certaine valeur, il en reste des quantités notables, faciles à déceler longtemps encore après qu'elle a été ajoutée.

(2) *Zeitsch öffentl. Chem.*, **1897**, III, 23. — J. König, *Essai des principales substances industrielles et agricoles*, 3e édit., **1906**, p. 486.

(3) Molkerei zeitung. — Berlin, **1902**, XII, 61. — J. König, *Essai des principales substances industrielles et agricoles*, 3e édit., **1906**, p 486.

(4) *Forschungsberichte über Lebensmittel*, etc., **1896**, III, 363.

(5) *Analyst*, **1907**, XXXII, 108 ; *Chem.-Zeitung*, **1907**, XXXI, 374.

(6) *Zeits. für Untersuch. der Nahrungs-und Genussmittel*, **1900**, III, 1105.

On a ajouté de l'eau oxygénée en diverses proportions à du lait frais et,par le procédé qui vient d'être indiqué, on a cherché à déterminer si l'eau oxygénée pouvait être encore décelée après divers intervalles de temps. La réaction a été :

Après adduction de	Aussitôt après l'addition	Après 8 heures	Après 22 heures	Après 48 heures	Après 72 heures
0,035 $^0/_0$ H^2O^2	forte	douteuse	douteuse	nulle	nulle
0,075 » »	»	»	faible	douteuse	»
0,150 » »	»	forte	forte	forte	forte
0,300 » »	»	»	»	»	»

Ces résultats confirment dans leurs parties essentielles les observations faites par A. Renard (1).

Quand la teneur du lait en eau oxygénée ne dépasse pas 0,06 $^0/_0$, elle est décomposée en eau et oxygène dans un temps relativement court, mais pour des additions plus fortes, la fin de la décomposition se produit de plus en plus lentement ; « pour une addition de 0,15 $^0/_0$ elle n'est jamais complète quel que soit le temps ».

Toutefois, une teneur de 0,075 $^0/_0$ peut être encore décelée le jour suivant.

Maintenant, il convient de mentionner que la réaction qui vient d'être indiquée se produit encore avec d'autres oxydants que l'eau oxygénée, à savoir : le chlorure de platine, le perchlorure de fer, le sulfate de cuivre et, cas qui peut se présenter pour le lait, avec l'acide azotique et l'acide azoteux. L'acide azotique cependant ne provoque pas la réaction dans les conditions qui ont été indiquées dans ce cas, par l'ébullition du mélange il se produit une coloration d'un violet sale. La vitesse de la réaction est grandement accélérée, comme le montre E Voisenet (2), par des traces d'acide azoteux et alors il suffit le plus souvent dans ce cas de l'élévation de température produite par le mélauge du lait à l'acide chlorhydrique concentré pour qu'elle ait lieu. Comme limite inférieure de la sensibilité de la réaction on a déterminé la teneur de 0,5 mg. Az^2O^3 dans 100 centimètres cubes de lait. Avec une teneur de 0,25 mg. dans 100 centimètres cubes on ne pouvait plus observer de coloration.

Si donc on suppose le cas d'un lait baptisé avec de l'eau de puits contenant la quantité considérable de 20 mg. Az^2O^3 par litre, on voit qu'il suffira d'avoir ajouté un minimum de 20 $^0/_0$ d'eau pour provoquer la réaction au moyen de l'acide azoteux.

D'après ce qui vient d'être dit, on voit qu'il est facile de déceler rapidement la présence de l'eau oxygénée dans du lait non baptisé par les moyens qui ont été indiquée.Si le lait a été additionné d'une quantité d'eau notable, dans le cas où l'essai a donné un résultat positif il faut s'assurer par un autre moyen de l'absence de l'acide azoteux.

Modifications des constituants de l'extrait dans la détermination de l'extrait des vins.

Par **M. le Dr Théod. Rœttgen**.

(Communication du *Technologisches Institut de Hohenheim.*)

(*Zeits. für Unters. der Nahr. und Genussm.*, **1908**, p. 257-262.)

Le 25 juin 1896 on a publié les prescriptions officielles que doit observer le chimiste qui veut faire des analyses de vins. La publication de méthodes officielles d'essais est de la plus grande importance pour le chimiste de laboratoire car, par l'application de ces méthodes, les résultats d'analyses de produits identiques faites dans différents laboratoires concordent mieux que quand chacun est libre d'opérer à sa façon. Par exemple, aujourd'hui quand on veut faire des essais de vins on n'est pas seulement obligé de s'en tenir aux prescriptions sus-mentionnées mais il faut encore employer des appareils et des ustensiles de laboratoire exactement déterminés ; par suite, la possibilité des erreurs d'analyses est grandement diminuée. Tous nos effort en effet doivent tendre à rendre les erreurs inévitables d'expériences aussi faibles que possible.

Les présentes lignes concernent l'extrait de vin qui fait l'objet de la prescription officielle désignée par 3*a* Sous le nom d'extrait, on entend la somme des constituants du vin qui restent après évaporation,c'est-à-dire tous les constituants non volatils. La tâche que je m'étais imposée pour le présent travail avait pour but de déterminer comment le vin se modifie au cours de l'évaporation jusqu'au moment où il constitue l'extrait et quelles sont les conséquences qu'on en peut tirer pour l'avenir. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de pousser notre étude aussi loin que nous nous le proposions ; par suite, il s'y trouve des lacunes pour lesquelles il n'y a aucune réponse satisfaisante aux questions posées

Le même vin étant donné à analyser à deux laboratoires différents, il est fort désagréable que les résultats d'analyses qu'ils fournissent ne concordent pas ; celui à qui on les donne se pose alors la question de savoir lequel des deux nombres trouvés pour l'extrait est exact. On sait que les seules déterminations de ce genre qui soient comparables sont celles qui ont été faites dans des lieux placés à la même altitude ; ainsi on ne peut comparer directement des déterminations d'extraits de vins faites les unes, par exemple, aux bords du Rhin, les autres aux bords de l'Isar ou, comme chez nous, à Ho-

(1) *Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, **1905**, p. 40.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, Paris, **1905** [3] XXXIII, 1198 ; *Chem. Centralblatt*, **1906**, I, 90.

henheim (à 402 mètres au-dessus du niveau de la mer,hauteur barométrique moyenne pendant l'année dernière 726,5 mm.). Celui qui fait analyser le vin est facilement enclin à accepter avec défiance des résultats d'analyses différents, et c'est souvent à tort.

Nous avons constaté expérimentalement de différentes manières — toutes nos déterminations ont été faites en donble — que deux chiffres d'extrait du même vin obtenus par le même chimiste de la même manière et en même temps, présentaient des différences dont il n'était pas possible de se contenter. Notre attention, notamment, fut attirée sur ce fait qu'elles se produisent lorsque les vases à extrait en platine avaient des *fonds de formes différentes* et cela bien que ces vases provinssent d'une même chaudière de platine. Les nouveaux vases à extrait n'ont pas un fond plat et horizontal, mais un fond légèrement concave. Il est facile de remarquer, si on observe attentivement, que de semblables vases n'ont pas des fonds de même concavité.Par suite, si on fait deux déterminations d'extrait du même vin avec des vases à fonds différemment courbés, on observera que l'extrait coule plus facilement dans celui des deux vases qui a le fond le plus bombé La chaleur du bain marie, dans le cas du vase le plus bombé,a à fournir un travail plus grand que dans l'autre ; de plus, l'extrait a une plus grande épaisseur dans le premier cas Quelle conséquence peut-on en tirer ? L'expérience nous a fait reconnaître que les essais d'extraits faits dans des vases à *fond plat* donnaient une *meilleure concordance* que ceux qu'on fait avec des vases à fond bombé. Voici l'explication que nous avons trouvée pour expliquer ce fait : plus le fond est plat. plus faible est l'épaisseur de la couche que forme l'extrait de vin, et plus grandes sont la transmission de chaleur et la vaporisation. Pour poursuivre les expériences rapportées ci-dessous, nous avons fait faire des formes en bois dur à fond plat s'ajustant exactement sur les vases à extrait et au moyen d'une sorte de repoussoir rond en bois, nous avons aplati et uniformisé le fond des vases.

Entre temps, nous avons pu nous procurer des vases à extrait à fond plat fournis par H.-W. Heraeus de Hanau qui, actuellement servent à faire des essais de comparaison En faisant nos essais de contrôle, nous avons observé que dans des vases à fond plat l'extrait obtenu est desséché 40 minutes après qu'il a été placé dans l'étuve à dessécher, tandis que le vin évaporé dans un vase à fond bombé exige 45 minutes. De plus on a constamment observé que l'extrait des vases à fond plat recouvrait le fond partout sur la même hauteur, tandis qu'avec les autres vases, l'extrait allait en augmentant d'épaisseur de la périphérie au centre. de sorte que, quand l'extrait a déjà la consistance voulue sur les bords, il est encore à l'état liquide dans le milieu.

I. — Variations de l'acidité totale dans l'extrait.

Nous nous sommes d'abord occupés de l'acidité totale de l'extrait La teneur totale en acides d'un vin correspondait en moyenne, prise sur trois déterminations sur 50 centimètres cubes de vin à 12.3 c. c. d'une solution de soude demi normale Nous avons alors préparé dix extraits de ce vin et déterminé l'acidité totale de ces extraits comme il suit : les différents extraits furent détachés du vase au moyen d'eau chaude et mis dans un vase à essai où, comme d'ordinaire ils ont été chauffés jusqu'à l'ébullition avant titrage. La teneur en acidité correspondait pour la moyenne des déterminations à 8 centimètres cubes de la solution de soude demi-normale. On voit par suite que l'acidité totale par un titrage de l'extrait opéré sur un volume correspondant au vin primitif n'est que les deux tiers environ de celle de ce vin. Nous avons toujours pu récupérer le tiers manquant par saponification dans un appareil de condensation. D autre part, nous avons trouvé d'autant plus d'acide à la saponification qu'il y avait plus de sucre dans le vin correspondant. Comme cette observation a déjà été faite nous n'avons pas cru utile de donner les nombres que nous avons trouvés

II. — Action des gaz dégagés pendant la dessiccation de l'extrait.

Nous nous sommes occupé ensuite des gaz dégagés pendant la dessiccation de l'extrait et nous avons pensé à la perte en acide lactique dans l'extrait Nous avons essayé de déterminer la perte subie par l'extrait après qu'il a été introduit dans l'étuve de dessiccation et les gaz qui se dégagent de l'extrait en train de sécher. Après que l'extrait eut été introduit dans l'étuve à dessiccation nous avons calfaté avec de l'ouate les petites ouvertures du portillon de l'étuve et nous n'avons laissé libre qu'une seule ouverture ; dans celle-ci nous avons introduit un petit tube courbé terminé en pointe qui communiquait avec un flacon de Woulff, un peu au-dessus du fond duquel il se terminait Ce flacon de Woulff reçut de l'eau de baryte jusqu'au cinquième environ de sa hauteur, on le mettait en communication avec un aspirateur L'appareil fut mis en marche aussitôt après que l'extrait avait été introduit dans l'étuve ; les gaz aspirés traversaient de l'eau de baryte. En choisissant exactement la grosseur du flacon aspirateur on pouvait prolonger l'aspiration pendant une durée de deux heures et demie sans être obligé de le changer. Quand la dessiccation de l extrait était terminée. le récipient qui, soit dit en passant, répandait une odeur très agréable, reçut un courant d'acide carbonique en vue de saturer complètement l'eau de baryte. L'hydrate de baryte non utilisé qui restait, précipitait sous forme de carbonate de baryum. Par sécurité, nous faisions bouillir pendant quelque temps, nous refroidissions rapidement et nous traitions par un excès d'alcool à 96 degrés. Après agitation énergique, on laissait reposer pour séparer le précipité. La liqueur claire était filtrée, on lavait à l'alcool et le filtrat était évaporé dans un vase à extrait. Le résidu fut incinéré et l'alcalinité des cendres fut déterminée titrimétriquement comme pour la détermination de l'acide lactique par la méthode de Möslinger Comme nous croyions qu'il y avait eu perte d'acidité par dessiccation de l'extrait nous pensions à l'acide lactique Nous avons déterminé la quantité de gaz dégagés par l'évaporation comme il vient d'être dit sur dix extraits identiques et nous avons trouvé comme résultat moyen pour un extrait 0,425 c. c de solution demi-normale de soude. Exprimée en acide lactique, cette perte équivaudrait à 0,038 gr. pour 100 centimètres cubes de vin.

III. — Variations de la quantité totale d'acide tartrique dans l'extrait.

Nous avons ensuite porté notre attention sur l'acide tartrique total. L'acide tartrique a été déterminé à trois moments différents : dans le vin, dans l'extrait avant dessiccation et dans l'extrait après dessiccation. Nous avons opéré de cette manière sur dix vins, des vins blancs de table. Tous les nombres donnés ci-dessous sont la moyenne de deux déterminations. Les extraits étaient toujours ramenés avec de l'eau chaude au volume du vin dont ils provenaient et le dosage de l'acide tartrique était fait suivant la méthode connue. On a naturellement employé deux extraits pour chaque recherche :

Numéros	Désignation du vin	Acide tartrique trouvé pour 100 cent. cubes de vin		
		dans le vin même	dans l'extrait avant dessication	dans l'extrait après dessication
		grammes	grammes	grammes
1	Laubenheim, 1903	0,1444	0,1331	0,0506
2	Münster, 1903	0,2119	0,1575	0,0544
3	Langenlonsheim, 1903	0,1744	0,1387	0,0285
4	Ostrich (Silvan)	0,2400	0,2212	0,0300
5	Kreuznach, 1903	0,2025	0,1594	0,0394
6	Kanzenberg, 1903	0,2044	0,1800	0,0212
7	Ostrich (Riesling)	0,0731	0,0525	0,0291
8	Laubenheim, 1903	0,1873	0,1181	0,0787
9	Ostrich (Riesling), 1901	0,1219	0,0955	0,0300
10	Ostrich (Riesling), 1903	0,2250	0,1931	0,0975

IV. — Variations de l'acide lactique dans l'extrait.

Nous avons ensuite déterminé l'acide lactique dans le vin et dans l'extrait sous ses deux formes. On pourrait supposer que la quantité d'acide lactique dans les extraits a diminué notablement en comparaison de la teneur dans le vin ; pour le moins, on devrait admettre que par le chauffage il s'est formé un anhydride ; si éventuellement il se formait de l'anhydride lactique il serait cependant régénéré lors de la détermination de l'acide lactique en chauffant avec de l'eau de baryte. Il serait par suite encore possible, si de nouveaux essais qui n'ont pas encore été entrepris confirment cette supposition, en appréciant un vin d'après son extrait, de tirer des conclusions sur le vin d'après la détermination de l'acide lactique.

Les déterminations de l'acide lactique ont été faites selon le procédé au chlorure de baryum de Möslinger ; les résultats furent les suivants :

Numéros	Désignation du vin	Acide tartrique trouvé pour 100 cent. cubes de vin		
		dans le vin même	dans l'extrait avant dessication	dans l'extrait après dessication
1	Laubenheim, 1903	0,1035	0,0960	0,1020
2	Münster, 1903	0,3988	0,3988	0,3844
3	Langenlonsheim, 1903	0,3542	0,3336	0,3454
4	Ostrich (Silvan), 1903	0,0944	0,0675	0,0698
5	Kreuznach, 1903	0,3740	0,2881	0,3701
6	Kanzenberg, 1903	0,3634	0,2999	0,2441
7	Ostrich (Riesling), 1889	0,1090	0,0910	0,0972
8	Laubenheim, 1903	0,3185	0,3160	0,3160
9	Ostrich (Riesling), 1901	0,1236	0,1216	0,1231
10	Ostrich (Riesling) 1903	0,1100	0,0620	0,0712

V. — Variations du sucre dans l'extrait.

Enfin, nous nous sommes intéressé à la façon dont le sucre se comporte dans la détermination de l'extrait Les vins dont les extraits sont déterminés suivant la prescription officielle 3 *a* sont ceux qui renferment moins de 3 grammes d'extrait dans 100 centimètres cubes Le plus souvent, dans ces vins, le sucre, qu'il soit naturel ou ajouté, pourvu que ces vins soient raisonnablement améliorés, est presque complètement fermenté. L'amélioration des moûts qui doivent fournir des vins de table est généralement poussée jusqu'à 80° Ochsle. Par vins de table nous entendons les vins pour lesquels, lorsque la fermentation se poursuit normalement, le sucre subit la fermentation jusqu'aux plus petites quantités. Les quantités de sucre dans de pareils vins s'élèvent jusqu'à 0,15 gr. dans 100 centimètres cubes ; les vins fins renferment du sucre de reste en plus grandes quantités mais qui, le plus souvent, n'est plus fermentescible et qui, par suite, pour un vin fin est sans aucun danger, tandis que du sucre restant en quantités comprises entre 0,2 à 0,3 °/₀ peut devenir très dangereux pour des petits vins à

très bon marché. Généralement nos petits vins de table contiennent moins de 0,1 % de sucre. Dans nos essais, nous avons à nouveau, comme pour la détermination des acides, déterminé le sucre d'abord dans le vin ensuite dans les deux extraits. Les nombres trouvés permettent de constater d'une façon frappante combien le sucre disparaît par la dessiccation. On peut admettre que le sucre de l'extrait pour des petits vins disparaît pendant la dessiccation jusqu'à une teneur de 0,3 gr. Mais pour les vins à plus forte teneur en sucre et pour les vins sucrés il reste plus ou moins de sucre selon la quantité qui s'en trouvait dans l'extrait. Au vin rouge de groseilles nous avons encore ajouté de petites quantités de sucre pour voir si des quantités dépassant 0,5 gr. par 100 centimètres cubes disparaissent ou s'il en reste :

Numéros	Désignation du vin	Sucre trouvé pour 100 centimètres cubes de vin		
		dans le vin même	dans l'extrait avant dessication	dans l'extrait après dessication
		grammes	grammes	grammes
1	Laubenheim, 1903	0,2323	0,1968	—
2	Münster, 1903	0,1958	0,1397	—
3	Langenlonsheim, 1903	0,1622	0,1292	—
4	Ostrich (Silvan), 1903	0,1454	0,1382	—
5	Kreuznach, 1903	0,1440	0,1324	—
6	Kanzenberg, 1903	0,1646	0,1150	—
7	Ostrich Riesling, 1889	0,2261	0,2261	0,0941
8	Laubenheim, 1993	0,2264	0,2474	—
9	Ostrich (Riesling), 1901	0,2952	0,2732	0,0197
10	Ostrich (Riesling), 1903	0,1804	0,1418	—
11	Vin rouges de groseilles	0,6744	0,5875	0,4138
12	Vin blanc sucré de groseilles	14,152	13,792	13,408

Il est remarquable que les vins n° 7 et n° 9 de la série d'essais, qui étaient des vins naturellement purs et de qualité et qui tous deux avaient un poids spécifique supérieur à 1 et un extrait dépassant 3 grammes, n'ont pas complètement perdu leur sucre, tandis que le vin n° 8 qui, cependant, contient 0,04 gr. de sucre de plus que le vin n° 7, a, au contraire, perdu tout le sucre qui était dans l'extrait. De plus, pour conclure, on peut constater sur les vins n°s 11 et 12 que, non seulement, la grandeur de la teneur en sucre du vin paraît avoir une influence sur la disparition du sucre mais encore et surtout la grandeur de l'extrait lui-même. Pour savoir quelles sont les quantités de sucre qui, contenues dans le vin, soumis à la dessiccation, peuvent demeurer dans l'extrait, nous avons fait d'autres recherches. Un petit vin de table que nous avions à notre disposition en quantités suffisantes et dont la teneur en sucre (moyenne de deux déterminations) s'élevait à 0,14 gr pour 100 centimètres cubes reçut des quantités de sucre qui ont varié de 0,1 à 1 gramme par 100 centimètres cubes de vin. On employait un sucre candi blanc qui avait été pulvérisé finement et qui avait été desséché par un séjour de plusieurs jours dans l'exsiccateur. On admet que l'inversion du sucre produite par les acides du vin pendant la concentration se produit jusqu'à 0,5 gr. de sucre dans 100 centimètres cubes de vin ; de 0,5 à 1 gramme dans 100 centimètres cubes les extraits ont été invertis avant que le volume ne fût complété à celui qu'avait le vin primitivement. Le tableau suivant donne à ce sujet de plus amples explications :

	Vin primitif contenu	Teneur en sucre de l'extrait pour 100 cent. cubes de vin	Poids de l'extrait		Vin primitif contenant	Teneur en sucre de l'extrait pour 100 cent. cubes de vin	Poids de l'extrait
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
Quantité de sucre ajoutée à 100 c.c. de vin	0,1454	0	2,6932	Quantité de sucre ajoutée à 100 c.c. de vin	0,6	0,2683	3,1776
	0,1	0	2,7690		0,7	0,3485	3,2872
	0 2	0.0283	2,8546		0,8	0,3629	3,3572
	0,3	0,1332	2,9442		0,9	0,4339	3,4832
	0,4	0,2136	2,9932		1,0	0,5338	3,5796
	0,5	0,2242	3 0900				

Les constatations précédentes montrent que la détermination de l'extrait par la méthode officielle est un procédé comparativement grossier, d'autant plus qu'on doit apporter la plus grande attention à employer des vases à extrait en platine identiques ; il convient de mettre particulièrement en évidence combien grandes sont les variations de l'acide tartrique et du sucre dans l'extrait. Il est certain, comme le prouve l'exposé précédent, qu'il n'y a pas plus de confiance absolue à avoir dans la signification de l'extrait du vin par la nouvelle réglementation du vin que par l'ancienne.

J'ai été incité à faire ce travail par le prof. D[r] Mayrhofer à Mayence où il a été commencé et par le prof. D[r] Windisch, à Hohenheim, dans le laboratoire duquel il a été achevé. Qu'il me soit permis de leur exprimer en terminant tous mes remerciements.

Analyse et appréciation du poivre (1).

Par MM F. Härtel et R. Will.

(Communication de la *Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut de Leipzig*).

(*Zeits. für Untersuchung der Nahr. und Genussm.*, **1907**, p. 567-579).

Les recherches de Härtel (2) étaient à peine achevées que, Hebebrand (3) à l'occasion d'une controverse relative à la possibilité de refuser deux poivres à cause d'une addition d'enveloppes de grains de poivre, qui leur avait été faite, a prétendu que l'appréciation du poivre basée sur la teneur en cellulose brute et en amidon devait être abandonnée et que la teneur en constituants qui lui donnent sa valeur, à savoir l'huile essentielle et la pipérine devait seule servir de base. Hebebrand poursuivait : « Par l'analyse de nombreuses sortes de poivres on devra déterminer les nombres qui correspondent à la limite inférieure de la teneur en pipérine et en huile essentielle et alors, tout échantillon qui ne satisfera pas à la teneur-limite devra être considéré comme non marchand ; il sera indifférent qu'il soit ou non falsifié avec des enveloppes de grains de poivre. Pour d'autres produits alimentaires, pour le lait, par exemple, cette façon d'émettre un avis est déjà en vigueur. » La proposition d'Hebebrand de baser l'appréciation des épices uniquement d'après la teneur en principes aromatiques actifs, peut sembler séduisante à ceux qui ne sont pas initiés, mais elle n'est même pas en question pour un chimiste chargé du contrôle des denrées alimentaires.

En dehors de ce fait que l'appréciation décisive des épices ne consiste pas seulement dans la quantité de ses principes actifs mais aussi dans leur qualité, les propositions de Hebebrand, si elles étaient mises en pratique, enfreindraient les dispositions du paragraphe 10 de la loi sur les denrées alimentaires. D'après la jurisprudence (4), jusqu'ici on considère qu'il y a falsification d'une denrée alimentaire quand il lui est ajouté des substances de moindre valeur qu'elle ou quand des constituants qui ont de la valeur en sont retirés. Aussi bien, au point de vue de la loi que de l'expertise, les enveloppes de grains de poivre comparées au poivre sont considérées comme étant de moindre valeur. Un poivre additionné d'enveloppes de grains de poivre est et reste un poivre falsifié même si en ce qui concerne sa teneur en huile essentielle et en pipérine il satisfait aux conditions de la teneur minimum. Il est indifférent en pareil cas que la falsification soit le résultat d'une addition d'enveloppes de grains au poivre ou que ce soit celle de l'enlèvement du périsperme par l'emploi d'un procédé de décorticage ou de concassage.

Quand parut la communication de Hebebrand, il devint absolument clair pour nous, en nous basant sur les produits qu'il avait utilisés, que les poivres analysés par Hebebrand et qui lui avaient fourni matière à sa publication, contenaient une quantité d'enveloppes de grains de poivre élevée, non acceptable et, par suite, pouvant donner lieu à protestation. Comme on pouvait le prévoir, Hebebrand pour son travail avait eu recours à un moulin du dehors et cela lui avait permis d'avancer que les protestations tout à fait conformes à la loi qui avaient été exprimées en raison d'une trop faible valeur en amidon n'étaient pas justifiées. Pour éviter de pareilles objections et pour pouvoir faire la preuve, produits à analyser en mains, que ce qui est proposé par Hebebrand ne peut pas être accepté parce que c'est impraticable, nous avons entrepris encore une fois l'analyse du poivre.

Les produits à analyser en ce qui concerne le poivre ont été mis à notre disposition, sur notre demande, par la maison en gros Petersen et Paulsen, de Hambourg, à qui nous exprimons encore une fois ici nos plus vifs remerciements. Les sortes de poivres analysées étaient les produits dans l'état même où ils nous arrivent des pays d'origine. Une communication de la maison précitée nous a informés qu'elles provenaient de leurs entrepôts du port franc de Hambourg, qu'elles n'avaient subi aucune espèce d'altération et qu'elles étaient venues des pays d'origine par divers moyens de transports. Selon notre désir, il nous fut envoyé non seulement des sortes de bonne et moyenne qualité, mais encore des plus mauvaises qui se trouvaient à ce moment-là dans les entrepôts.

De plus, les analyses ont porté sur :

1° Des enveloppes de grains de poivre de différentes qualités, qui avaient été obtenues par concassage ou par décorticage et qui, par les soins de l'administration royale, avaient été saisies ici dans un moulin à épices ;

2° Les grains de poivre pleins qui ont été choisis dans deux sortes de poivre essayées ;

3° Les grains de poivre creux qui ont été choisis dans les mêmes sortes que celles dont provenaient les grains pleins signalés sous 2° ;

4° Trois mélanges de poivres, préparés suivant des recettes qui ont été signalées au cours des débats d'un procès et qui ont été employées en grand pendant des années (5).

Pour les produits qui viennent d'être signalés on a fait : 1° une description de l'apparence extérieure, puis les déterminations suivantes ; 2° le poids de l'ensemble des grains, le poids et le nombre (*a*) des grains pleins (*b*), des grains creux ; 3° les quantités d'eau et de substance sèche contenues ; 4° la quantité de cendres et de matières terreuses ; 5° l'amidon ; 6° la cellulose brute ; 7° la résine ; 8° l'huile essentielle ; 9° la pipérine.

En ce qui concerne l'exécution des différentes déterminations, il y a lieu de rapporter ce qui suit :

1° *Description de l'aspect extérieur.* — On a apporté la plus grande attention à la grosseur, à la couleur, à la lourdeur des grains et à la proportion de grains creux ;

(1) Voir l'*Inaugural-Dissertation* de R. Will, Leipzig, **1906**.
(2) *Zeits. für Unters. der Nahr. und Genussm.*, **1907**, XIII, 665.
(3) *Zeits. für Unters. der Nahr. und Genussm.*, **1903**, VI, 345.
(4) Voir aussi dans la *Zeits. für Unters. der Nahr. und Genussm.*, **1907**, XIII, 666, la sentence du tribunal de première instance de Leipzig.
(5) Voir la *Zeist. f. Unters. d. Nahr. und Genussm.*, **1907**, XIII, 673.

2° *Poids des grains, poids et nombre (a) des grains pleins, (b) des grains creux.* — Quatre fois, on comptait 100 grains pris dans tout le lot et on les pesait. Par la pression entre les doigts, on triait les grains creux, on les comptait et on les pesait. Ensuite on déterminait le nombre et le poids des grains pleins ou creux contenus dans 100 grammes de grains ;

3° *Détermination de l'eau et de la matière sèche.* — On pesait une certaine quantité de poivre dans un large verre de montre, on le portait à l'étuve à vapeur, on l'y desséchait avec soin jusqu'à constance de poids dans deux pesées successives ;

4° *Substances minérales et matières terreuses.* — Leur détermination a été faite suivant les données qui figurent dans les *Vereinbarungen*, numéro I, pages 17-18 ;

5° *Quantité d'amidon.* — Elle a été déterminée suivant les prescriptions de Härtel (1). On peut remarquer que, ici encore, la méthode donne de très bons résultats (2) ;

6° *Cellulose brute.* — La teneur en cellulose brute a été déterminée par la méthode de Weend. Il faut ajouter que la masse de cellulose préalablement bouillie dans l'acide et dans une lessive alcaline a été lavée avec de l'alcool bouillant.

7° *Résine.* — Il y a jusqu'ici peu de renseignements sur la détermination de la résine ; J. König (3) signale neuf déterminations faites par deux auteurs dont les résultats d'ailleurs sont complètement différents. Après plusieurs essais préliminaires (4), le procédé suivant a été reconnu le mieux approprié. 10 grammes de poivre pulvérisé sont épuisés pendant trois heures avec 100 centimètres cubes d'alcool dans l'extracteur décrit par Hilger et Bauer (5). Après distillation de l'alcool, le résidu a été mis à digérer dans une solution de carbonate de sodium à 10 % pendant 24 heures en ayant soin d'agiter fréquemment. Puis on a filtré, le résidu demeuré sur le filtre a été bien lavé, d'abord avec une solution de carbonate de sodium, ensuite avec de l'eau. La résine, précipitée dans le filtrat au moyen d'un excès d'acide chlorhydrique, a été rassemblée sur un filtre, lavée et débarrassée de la majeure partie de son eau dans l'étuve de dessiccation à vapeur. Le filtre et la résine placés dans un verre de montre ont ensuite été séchés jusqu'à constance de poids. La résine a alors été enlevée du filtre par dissolution dans l'alcool chaud, le filtre a été placé à nouveau dans un verre de montre et après dessiccation superficielle porté dans l'étuve jusqu'à dessiccation complète et constance de poids. La différence entre la première et la deuxième pesée donne la quantité de résine cherchée. Lorsqu'on opère par ce procédé, il faut veiller à ce qui suit : on ne doit pas distiller l'alcool jusqu'au bout ; on doit en laisser une quantité d'environ 2 centimètres cubes dans la fiole, car sinon, par suite de la mousse qui se produirait, le résidu adhérerait aux parois de la fiole et on ne réussirait pas à dissoudre complètement la résine. Pour la même raison, afin d'éviter les projections, on doit ajouter la solution de carbonate de sodium lentement et par petites quantités à la fois, en la versant le long des bords de la fiole et en l'agitant doucement. Pendant les deux premières heures de la digestion dans la dissolution de carbonate de sodium, il faut, toutes les dix minutes, remuer doucement la fiole de façon à permettre au mélange de pipérine et de résine de se rassembler en boule (6).

8° *Huile essentielle.* — J. König (7), Lenz (8), Ranwez (9), Osse (10), Winton, Ogden et Mitchell (11), enfin Mann (12) ont indiqué des méthodes pour la détermination de l'huile essentielle des épices.

Par un examen critique (13) de ces méthodes il nous a paru que celle de C. Mann pouvait seule donner des résultats utilisables. Mais cette méthode a l'inconvénient grave d'exiger l'emploi du rhigolène qui ne se trouve pas dans le commerce. Nous nous sommes adressés aux maisons de droguerie en gros, aux fabriques de produits chimiques de benzine, aux raffineries de pétrole sans pouvoir obtenir du rhigolène. Peut-être convient-il de signaler, comme l'a fait Späth (14), que la méthode de Mann n'est pas encore entrée dans la pratique.

Après avoir fait ces efforts infructueux, nous avons recherché soigneusement, afin d'éviter la préparation incertaine et dangereuse du rhigolène dans la bibliographie, un hydrocarbure qui ait des propriétés comparables aux siennes. Comme tel nous trouvâmes le pentane qui nous sembla le mieux approprié ; de plus, il est possible de se le procurer dans le commerce (chez C. A. F. Kahlbaum, à Berlin) ; 1 kilogramme coûte 11 marks.

Le pentane est un liquide clair comme l'eau, répandant une odeur rappelant celle du chloroforme et dont la densité est 0,633. Comme les essais que nous avons faits nous l'ont montré et en cela il est comparable au rhigolène employé par Mann, il ne s'empare ni de l'eau ni des solutions salées. Et même après qu'on l'a agité violemment avec une solution de sel, il s'évapore complètement sans laisser de résidu et ne donne aucune réaction ni avec le sodium ni avec l'azotate d'argent.

Pour pouvoir remplacer le rhigolène par le pentane et pour avoir une idée de la précision de la méthode, il fallait d'abord vérifier :

1° Si une agitation faite une seule fois, comme l'indique Mann pour le rhigolène, suffit pour qu'il s'empare de toute l'huile essentielle du distillat ;

---

(1) *Zeits. f. Unters. der Nahr. u. Genussm.*, **1907**, XIII, 667.
(2) *Vereinbarungen*, numéro 1, p. 16.
(3) J. König. — *Chemie d. menschl. Nahr. und Genussm.*, 4e édition, **1903**, I, 938-939.
(4) Voir la *Thèse* de R. Will, p. 47.
(5) *Forschungsberichte über Lebensmittel*, **1896**, II, 118.
(6) Pour des explications plus complètes, voir la *Thèse* de R. Will, p. 48-49.
(7) *Archiv. d. Pharmacie* (Comptes rendus), **1902**, CCXL, 155.
(8) *Zeits. analyt. Chem.*, **1884**, XXIII, 199.
(9) *Zeits. analyt. Chem.* **1893**, XXXII, 495.
(10) *Archiv d. Pharmacie*, **1875**, 112.
(11) *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, **1899**, II, 942.
(12) *Archiv. d. Pharmacie*, **1902**, CCXL, 149.
(13) Voir la *Thèse* de R. Will, p. 51-53.
(14) *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, **1905**, X, 20.

2° S'il était facile de déterminer avec certitude le moment où tout le pentane est évaporé.

Les essais ayant pour but cette vérification ont été faits avec de l'essence de poivre fournie par la maison Schimmel et Cie, à Miltitz, près de Leipzig ; ils montrèrent que l'huile retrouvée ne différait de celle qu'on avait pesée que de 0,0005 à 0,002 gr. De plus, en employant de grandes quantités de liquide, il suffisait d'agiter une seule fois avec 50 centimètres cubes de pentane pour faire passer la totalité de l'huile essentielle dans le pentane. Enfin, il fut facile de déterminer exactement le moment où tout le pentane était évaporé.

Pour l'exécution du procédé (1), on opère de la façon suivante : 15 grammes de poivre pulvérisé sont placés dans un ballon d'environ 1 litre de capacité et additionnés d'un peu d'eau. Au moyen d'un fort courant de vapeur, on expulse l'huile essentielle de la façon connue. Pour recueillir le distillat, on se sert d'une fiole de 1 litre et demi environ et dont le col porte trois traits de lime comprenant entre eux deux volumes de chacun 25 centimètres cubes. Le distillat bien refroidi est saturé de sel de cuisine ; on lui ajoute 50 centimètres cubes de pentane.

Après avoir agité, on ajoute de l'eau de façon à amener la couche de pentane dans le col étroit de la fiole et de manière que le niveau de séparation du pentane et de la solution salée vienne à hauteur de la marque inférieure Ensuite, on complète la solution d'huile essentielle à 50 centimètres cubes, en ajoutant du pentane jusqu'à faire affleurer le niveau de la surface libre à la division supérieure.

Après avoir mélangé, on prend 25 centimètres cubes de cette solution avec une pipette et on les met dans une fiole à évaporation de construction particulière. Au moyen d'une trompe à courant d'eau, l'air extérieur est appelé à traverse une colonne de dessiccation remplie de chlorure de calcium et de chaux vive, puis un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique : il arrive dans la fiole contenant la dissolution d'huile essentielle dans le pentane dont il évapore le pentane. L'air contenant des vapeurs de pentane aspiré dans la fiole, arrive dans le flacon de Woulff duquel l'eau de la pompe s'écoule par une tubulure inférieure tandis que l'air chargé de pentane en occupe la partie supérieure ; il s'en échappe par un troisième tube, traverse un tube rempli de chlorure de calcium et terminé par un tube en verre peu fusible auquel on a fixé une pointe de platine. Le pentane s'échappe par cette pointe de platine et passe au-dessus d'un bec Bunsen brûlant avec une petite flamme non éclairante, qui l'allume.

Tant que la trompe à eau aspire du pentane dans la fiole, ce pentane brûle au-dessus du brûleur Bunsen avec une flamme à cône très éclairant, riche en carbone. Aussitôt que la dernière trace de pentane a été extraite de la fiole, l'éclairage de la flamme disparaît au-dessus du brûleur Bunsen. La disparition de ce cône éclairant causé par le pentane aspiré est une indication tout à fait certaine que dans la fiole il n'y a plus que l'huile essentielle sans dissolvant.

Comme les tubes d'amenée et de départ de fiole à évaporation peuvent être fermés avec des robinets de verre, on pouvait l'employer telles quelle pour faire la pesée sans crainte qu'il ne se produisît ultérieurement une perte d'huile essentielle par évaporation.

Pour compléter ceci, il faut remarquer que la distillation de l'huile essentielle au moyen de la vapeur d'eau faite dans un ballon ordinaire nous a donné les mêmes valeurs qu'en employant l'appareil de Mann (2), ainsi que nous l'avons constaté par plusieurs essais différents. Par l'emploi de celui-ci cependant, il arrive le plus souvent avec le poivre blanc, que le dégagement de la vapeur d'eau étant gêné, la circulation se fait mal et que l'appareil est brisé.

9° *Pipérine*. — On trouve de nombreuse données bibliographiques sur la détermination de la pipérine dans le poivre. Une étude approfondie des méthodes de détermination directe se trouve dans le travail de Röttger (3) qui a soumis au contrôle tous les procédés qui étaient connus à ce moment mais qui n'a pas obtenu des résultats exempts d'objections. Dix ans plus tard, Hilger et Bauer (4) ont repris cette étude en se plaçant au même point de vue et ont recommandé, après des essais approfondis, un procédé qui a aussi trouvé place dans les « Vereinbarungen ».

D'après les auteurs précités, l'extrait obtenu avec 10 grammes de poivre est chauffé avec de l'acide azotique concentré ; après dilution par l'eau, on rend alcalin avec une lessive concentrée de potasse, et au moyen de la vapeur d'eau la pipéridine formée est évaporée par distillation. Le distillat est recueilli dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique décinormal qui sont titrés avec une solution décinormale de potasse quand la distillation est achevée. On calcule la teneur en pipérine d'après la quantité d'acide sulfurique décinormal qui a été consommée.

Comme nous voulions avoir des résultats aussi précis que possible, nous avons d'abord appliqué le procédé en employant de la pipérine pure, mais pour 1 gramme de pipérine pesé nous n'en avons jamais retrouvé que 0,55 à 0,60 gr. Au début, nous avons supposé que la pipérine employée n'était pas pure. Nous l'avons fait cristalliser plusieurs fois et nous nous sommes procuré en outre de la pipérine en nous adressant à d'autres maisons (Theuerkauf et Scheibner de Leipzig, E. Merck de Darmstadt, C.-A.-F. Kahlbaum de Berlin). Cependant les résultats obtenus furent encore les mêmes. Même en modifiant un peu (5) la méthode, nous n'avons pas réussi à obtenir de meilleurs résultats. Sur 21 essais faits sur 0,3 à 1 gramme de pipérine, on n'en a retrouvé, pour 1 gramme de pipérine employé, que 0,5415 à 0,6230, soit 0,5804 gr. en moyenne.

Ces résultats nous obligeaient à ne pas employer le procédé de Hilger et Bauer ; nous avons essayé alors de déterminer la pipérine d'après la teneur en azote suivant la méthode de Kjeldahl.

---

(1) En ce qui concerne l'exécution précise, l'appareil employé et les règles à observer, voir la *Thèse* de Will, p. 57-59.

(2) Pour la description de cet appareil, voir *Archiv. d. Pharmacie*, **1902**, CCXL, 149 et *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. genussm.*, **1902**, V, 1157.

(3) *Archiv. f. Hygiène* **1886**, IV, 216.

(4) *Forschungsberichte über Lebensmittel*, **1896**, III, 113.

(5) Voir la *Thèse* de R. Will, p. 65. — (6) Voir la *Thèse* de R. Will, p. 73, tableau 10.

Gunning (1) d'une part et Arnold (2) d'autre part ont étudié et mis sur pied une méthode de Kjeldahl modifiée qui a été arrangée d'une façon si habile par Arnold et Wedemeyer (3) qu'on peut réussir par ce procédé à déterminer aussi l'azote des bases pyridiques. Ce qui nous était arrivé avec le procédé Hilger-Bauer nous engageait à entreprendre tout d'abord à faire des essais avec de la pipérine pure. Au début, il est arrivé quelquefois que les quantités de pipérine retrouvées étaient notablement inférieures à celles que nous avions employées. En pareil cas, on observait chaque fois que, en diluant le mélange acide clair avec de l'eau, mélange qui avait la couleur bleue du sulfate de cuivre dissous, il se précipitait un sel blanc ; le liquide, plus que saturé d'une lessive de potasse, laissait percevoir une forte odeur de pyridine ; il ne s'était donc pas encore produit une complète destruction de la pipérine. Comme nous le montra l'analyse, le sel précipité était du sulfate de mercure basique. Pour obtenir une combustion complète de la pipérine, nous avons alors chauffé plus longtemps encore le mélange acide qui était d'abord complètement clair et cela jusqu'à ce que, après environ deux heures, sa couleur bleue se changeât en un vert émeraude pur. Quand on chauffait jusqu'à ce point là, il ne se produisait plus de précipité cristallin quand on étendait d'eau, le liquide rendu alcalin ne laissait plus percevoir l'odeur de pyridine et les quantités de pipérine retrouvées concordaient très exactement avec celles qui avaient été employées, comme on peut le voir par les résultats qui suivent. Dans 6 essais, on a retrouvé sur 0,5 gr. de pipérine : 0,5002, 0,4988, 0,4994, 0,5004, 0,4994, 0,4988 gr.

Le procédé employé a été le suivant : La quantité pesée de pipérine est mise dans une fiole de Kjeldahl avec 1 gramme d'oxyde jaune de mercure, 1 gramme de sulfate de cuivre, 20 grammes de sulfate de potasse et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; on chauffe jusqu'à ce que le liquide devienne clair et que la couleur soit d'un vert émeraude pur. Après refroidissement, le contenu de la fiole, qui s'est en majeure partie solidifié, est dissous dans l'eau et versé dans un ballon d'environ 1 litre de capacité.

Après avoir ajouté 150 centimètres cubes d'une lessive de soude à 30 $^0/_0$, 100 centimètres cubes d'une solution de sulfure de potassium à 5 $^0/_0$ et, pour éviter les soubresauts, si ennuyeux, 2 grammes de talc, l'ammoniaque ainsi mis en liberté est distillé ; il est recueilli dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique décinormal et, quand la distillation est terminée, on titre l'acide sulfurique restant avec une lessive de potasse décinormale en employant le rouge Congo comme indicateur. Le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique décinormal consommés, multiplié par 0,0285, donne la quantité de pipérine.

Ayant ainsi trouvé un procédé pour la détermination exacte de la pipérine, il s'agissait de trouver quel liquide convenait le mieux pour l'extraction de la pipérine contenue dans le poivre. Hilger et Bauer épuisaient le poivre d'abord avec l'alcool et traitaient ensuite la pipérine de l'extrait alcoolique au moyen de l'éther.

Comme l'extraction directe du poivre par l'éther serait de beaucoup plus simple, nous avons déterminé d'abord, en vue d'une comparaison, la teneur en azote de l'extrait alcoolique, de l'extrait éthérique et de l'extrait par l'éther de l'extrait alcoolique, obtenus avec le même poivre. Nous avons exprimé les résultats trouvés en pipérine.

Les déterminations ont été faites en épuisant pendant 3 heures pour les résultats donnés ci-dessous sous I, et pendant 4 heures pour les résultats donnés sous II. Ces résultats correspondent à 10 grammes de poivre et sont exprimés en pipérine :

	Durée de l'extraction	Pipérine dans 10 grammes de poivre		
		Dans l'extrait éthérique	Dans l'extrait alcoolique	Dans l'extrait éthérique de l'extrait alcoolique
I	3 heures..............	0,8165 gr.	0,9367 gr.	0,8524 gr.
II	4 »	0,8208 »	0,9450 »	0,8526 »

D'après ces résultats, on voit que comme liquide extracteur l'alcool se distingue en ce que, outre la pipérine il s'empare encore d'autres substances azotées. Les nombres quelque peu plus élevés trouvés lorsqu'on traite l'extrait alcoolique par l'éther peuvent ne pas avoir une importance capitale quand on fait choix d'une méthode d'extraction si on s'attache à ce qu'elle donne des résultats bien concordants et pourvu que les nombres trouvés soient comparables ; la méthode d'extraction directe par l'éther à ce point de vue aurait pour conséquence une grande économie de temps et de produits.

Des essais approfondis ont montré qu'une extraction par l'éther, d'une durée de 4 heures, en employant l'appareil d'extraction décrit par Hilger et Bauer (4) suffit pour enlever la totalité de la pipérine du poivre. Pour la détermination de la pipérine dans le poivre, on a épuisé 10 grammes de poivre avec de l'éther ; dans l'extrait éthéré on a déterminé la teneur en azote d'après le procédé décrit ci-dessus, et le résultat trouvé a été exprimé en pipérine, car nous avons pensé pouvoir admettre, en nous basant sur les essais d'extraction précités, que tout l'azote de l'extrait éthérique ne provenait que de la pipérine.

Les tableaux des pages suivantes donnent les résultats de nos analyses.

Aux résultats d'analyses qui précèdent, il y a lieu encore d'ajouter les remarques suivantes :

La présente étude a été faite pour vérifier si les propositions de Hebebrand, à savoir, de baser l'appréciation du poivre sur sa teneur en principes aromatiques sans tenir compte d'additions étrangères, étaient pratiquement réalisables oui ou non.

(1) *Zeits. analyt. Chem.*, **1889**, XXVIII, 188. — (2) *Zeits. analyt. Chem*, **1886**, XXV, 581. — (3) *Zeits. analyt. Chem*, **1892**, XXXI, 526. — (4) *Forschungsbericht über Lebensmittel*, **1896**, III, 118.

TABLEAU I. — Apparences extérieures et poids des grains, etc.

Nos	Sorte commerciale	Propriétés	Poids de 100 gr. gr.	100 grains renferment: Grains pleins, Nombre	Grains pleins, Poids gr.	Grains creux, Nombre	Grains creux, Poids gr.	Poids de 100 gr. pleins gr.	Poids de 100 gr. creux gr.	100 grammes de grains renferment: Nombre total de grains	Grains pleins, Nombre	Grains pleins, Poids gr.	Grains creux, Nombre	Grains creux, Poids gr.	100 gr. de grains pleins contiennent un nombre de grains	100 gr. de grains creux contiennent un nombre de grains
		a. Poivre noir														
1	Tellicherry	Grains gros et pleins; très bel aspect.......	4,85	100	4,85	—	—	4.85	—	2061	2061	100	—	—	2061	—
2	Singapour	Grains lourds et pleins; bonne marchandise ..	4,56	92	4,45	8	0,11	4.83	1,37	2192	2016	97,58	176	2,42	2070	7299
3	»		4,55	90	4,44	10	0,11	4,88	1,10	2198	1978	97,58	220	2,42	2049	9090
4	»		4,10	93	4,02	7	0,08	4,32	1,14	2439	2269	98,05	170	1,95	2314	8771
5	Lampong......	Grains un peu plus petits que ceux de Singapour; même aspect que ceux-ci, sauf le nº 5 qui renferme de nombrx grains creux.	3,24	81	3,05	19	0,19	3,76	1,00	3086	2499	94,13	587	5,87	2659	10000
6	»		3,54	94	3,48	6	0,06	3,70	1,00	2824	2654	98,30	170	1,70	2702	10000
7	»		3,20	97	3,18	3	0,02	3,27	1,66	3125	3032	99,38	93	0,62	3058	15151
8	Aleppi	Grains lourds et pleins mais petits..........	3,76	99	3,75	1	0,01	3,78	1,00	2659	2632	99,73	27	0,27	2645	10000
9	Saïgon	Grains légers, partiellement creux..........	3,07	84	2.91	16	0,16	3,46	1,00	3257	2735	94,78	522	5,22	2890	10000
10	Java	Grains pleins, durs.	2,86	99	2,85	1	0,01	2,87	1,00	3496	3461	99,65	35	0,35	3484	10000
11	Java	Couleur café, pas noirs foncé comme les nos 1 à 10; produit très léger avec quelquefois une très forte proportion de grains creux......	2,08	71	1,74	29	0,34	2,45	1,17	4807	3412	83,65	1395	16,35	4081	8574
12	Penang...... ..		2,95	76	2,69	24	0,26	3,53	1,08	3389	2575	91,18	814	8,82	2832	9259
13	»		2,97	78	2,75	22	0,22	3,52	1,00	3366	2625	92,59	741	7,41	2840	10000
14	Atji...........		2,14	71	1,81	29	0,33	2,54	1,13	4672	3317	84,57	1355	15,43	3937	8849
15	»		2,17	63	1,77	37	0,40	2,80	1,08	4608	2903	81,56	1705	18,44	3571	9259
		b. Poivre blanc														
16	Lampong......	Grains très petits, d'un jaune brunâtre	2,81	100	1,77	—	—	2,81	—	3562	3562	100	—	—	3562	—
17	Penang	Excelllents produits spécialement le nº 20; grains gros, lourds et pleins, d'un gris blanchâtre	5,07	100	5,07	—	—	5,07	—	1972	1972	100	—	—	1972	—
18	Sumatra		4,80	100	4,80	—	—	4,80	—	2083	2083	100	—	—	2083	—
19	Singapour.....		4,64	100	4,64	—	—	4,64	—	2155	2155	100	—	—	2155	—
20	Le même, lavé.		5,27	100	5,27	—	—	5,27	—	1897	1897	100	—	—	1897	—

(1) Ce produit, d'après l'aspect, apparaît être à la limite, entre le poivre mûr et le poivre vert.

TABLEAU II

Composition chimique des grains de poivre

Nos	Sorte commerciale	Eau	Matières sèches	Cendres totales		Matières terreuses		Amidon		Cellulose brute		Résines		Huile essentielle		Pipérine		Proportion de grains creux
		%	%	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre séché à l'air %	Poivre déshydraté %	%
	a. *Poivre noir*																	
1	Tellicherry	13,25	86,75	4,10	4,72	0,17	0,19	42,70	49,22	13,04	15,03	0,87	1,07	2,00	2,30	6,02	6,93	—
2	Singapour	13,20	86,80	4,08	4,70	0,25	0,29	35,00	40,32	15,22	17,53	1,04	1,20	2,22	2,51	6,84	7,88	8
3	»	14,04	85,96	4,65	5,40	0,57	0,66	37,40	43,50	13,75	15,99	0,96	1,11	2,24	2,60	7,66	8,91	10
4	»	14,61	85,39	4,81	5,63	0,44	0,51	38,30	44,84	14,62	17,13	1,01	1,19	2,07	2,42	6,52	7,63	7
5	Lampong	14,21	85,79	5,00	5,82	0,55	0,64	31,55	36,77	15,78	18,39	0,48	0,55	2,11	2,45	8,78	10,23	19
6	»	14,75	85,25	8,20	9,61	1,85	2,17	32,90	38,70	14,90	17,59	0,39	0,45	2,48	2,90	8,20	9,61	6
7	»	14,25	85,75	5,90	6,87	0,92	1,08	37,90	44,19	14,33	16,71	0,26	0,30	1,94	2,26	7,57	8,82	3
8	Aleppi	13,48	86,52	4,98	5,72	0,10	0,11	30,60	35,36	16,30	18,82	1,00	1,15	3,62	4,18	8,81	10,18	1
9	Saïgon	12,68	87,32	4,78	5,47	0,25	0,28	32,45	37,16	16,74	19,15	0,66	0,75	2,53	2,89	8,36	9,58	16
10	Java	12,52	87,48	5,65	6,45	0,18	0,20	35,80	40,92	14,54	16,62	0,87	0,99	2,47	2,83	8,75	10,00	1
11	»	13,47	86,53	9,32	10,77	2,98	3,44	19,20	22,18	20,99	24,25	0,73	0,84	3,81	4,40	9,72	11,23	29
12	Penang	13,46	86,54	5,55	6,41	0,62	0,71	26,45	30,58	17,18	19,85	0,74	0,85	3,32	3,84	9,39	10,85	24
13	»	13,54	86,46	6,16	7,12	0,97	1,12	27,25	31,51	17,85	20,64	0,77	0,89	3,18	3,67	9,78	11,31	22
14	Atji	13,47	86,53	8,38	9,68	2,93	3,39	18,30	21,14	21,91	25,32	0,73	0,84	3,85	4,44	9,56	11,04	29
15	»	14,35	85,65	6,00	7,00	0,62	0,72	23,05	26,91	20,36	23,88	— (1)	— (1)	— (1)	— (1)	8,82	10,29	37
	b. *Poivre blanc*																	
16	Lampong	13,54	86,46	2,81	3,25	0,59	0,68	53,95	62,39	6,67	7,71	0,18	0,20	1,39	1,60	9,43	10,81	—
17	Penang	14,44	85,56	3,45	4,04	0,10	0,11	51,30	59,60	6,00	7,01	0,30	0,35	2,00	2,33	7,17	8,38	—
18	Sumatra	14,08	85,92	3,64	4,23	0,15	0,17	56,90	66,22	5,46	6,35	0,25	0,29	1,87	2,17	6,56	7,63	—
19	Singapour	15,05	84,95	1,10	1,29	0,14	0,17	56,45	66,45	5,63	6,62	0,36	0,42	2,42	2,84	7,64	8,99	—
20	» lavé	14,49	85,51	0,80	0,94	0,10	0,11	58,50	68,41	4,51	5,27	0,21	0,24	2,17	2,53	7,35	8,59	—

(1) Ces déterminations n'ont pas été faites fautes de substance à analyser.

TABLEAU III

ENVELOPPES DE GRAINS DE POIVRE OBTENUES PAR CONCASSAGE OU DÉCORTICAGE

Désignation	Eau	Cendres totales	Matières terreuses	Amidon	Cellulose brute	Résines	Huile essentielle	Pipérine
Déchet IV *a*	12,97	6,67	0,05	18,40	24,34	1,28	0,80	4,75
Mouture I	12,97	6,94	0,05	19,00	26,06	1,19	0,77	4,68
» II	12,75	8,30	0,03	15,30	26,88	— (1)	1,03	3,64

(1) La détermination n'a pas été faite par manque du produit.

TABLEAU IV

ANALYSES DES GRAINS PLEINS ET CREUX PROVENANT DES MÊMES SORTES DE POIVRES

Nos	Sorte commerciale		Eau	Matières sèches	Cendres		Sable		Glucose		Cellulose brute		Résines		Huile essentielle		Pipérine	
			0/0	0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0	Poivre séché à l'air 0/0	Poivre déshydraté 0/0
11	Java noir	Poivre primitif.	13,47	86,53	9,32 (1)	10,77 (1)	2,98 (1)	3,44 (1)	19,20	22,18	20,99	24,25	0,73	0,84	3,81	4,40	9,72	11,23
		Grains pleins. .	15,29	84,71	5,02 (1)	5,80 (1)	0,26 (1)	0,40 (1)	32,61	38,49	15,94	18,81	0,81	0,95	5,05	5,96	11,64	13,74
		» creux . .	13,23	86,78	7,39 (1)	8,56 (1)	0,70 (1)	0,80 (1)	5,55	6,39	30,44	35,07	0,94	1,08	1,68	1,93	4,32	4,97
13	Penang noir	Poivre primitif.	13,54	86,46	6,16	7,12	0,97	1,12	27,25	31,51	17,85	20,64	0,77	0,89	3,18	3,67	9,78	11,31
		Grains pleins. .	13,78	86,22	4,92	5,70	0,33	0,38	33,35	38,68	15,10	17,51	0,86	0,99	3,51	4,07	9,82	11,38
		» creux . .	13,60	86,40	8,30	9,60	1,40	1,62	4,40	5,09	32,60	37,73	0,96	1,11	2,14	2,47	6,68	7,73

(1) Le poivre primitif contenait beaucoup de sable. En séparant les grains pleins des creux on a rejeté d'assez gros graviers Ainsi s'explique l'apparente contradiction entre les valeurs trouvées pour les cendres et la teneur en sable de ces échantillons.

TABLEAU V

ENSEMBLE DES VALEURS MAXIMA ET MINIMA TROUVÉES POUR LES DIFFÉRENTES ANALYSES

Désignation	Cendres	Matières terr.	Amidon	Cellulose brute	Résines	Huile essentielle	Pipérine
Poivre blanc	0,80-3,64	0,10-0,15	51,3-58,5	4,51- 6,67	0,18 0,36	1,39-2,42	6,56-7,64 (1)
Poivre noir { en ne tenant pas compte des grains creux	4,08-9,32	0,10 2,98	18,3-42,7	13,04-21,91	0,26-1,04	1,94-3,85	6,02-9,78
Poivre noir { contenant un nombre de grains creux inférieur à 15 0/0.	4,08-5,90	0,10-1,85	30,6-42,7	13,04-16,30	0,26-1,04	1,94 3,62	6,02-8,81
Enveloppes de grains (déchets de la fabrication du poivre blanc).	6,67-8,30	0,03-0,05	15,3-19,0	24,34-26,88	1,19-1,28	0,80-1,03	3,64-4,75
Grains creux	7,39-8,30	0,70-1,40	4,4- 5,5	30,44-32,60	0,94-0,96	1,68-2,14	4,32-6,68

(1) En ne tenant pas compte du poivre nº 16 qui se présente comme un degré intermédiaire entre le point mûr et le point vert.

TABLEAU VI

Analyses des mélanges de poivres

Ces mélanges artificiels ont été obtenus en suivant des recettes qui ont été portées à la connaissance du public lors d'un procès. Les recettes employées depuis longtemps pour préparer ces poivres falsifiés sont les suivantes :

	Mélange I	Mélange II	Mélange III
Désignation commerciale	Poivre I*b*	Poivre II	Poivre III
Composition	de Singapore 600 kilog. de Lampong 300 » de déchets IV*a* 540 »	du mélange I*b* 83 % de mouture I 17 »	du mélange 75 % de mouture II 25 »
Proportion d'enveloppes déduite	37,5 %	48,0 %	53,1 %

Sortes de poivre	Eau	Matières sèches	Cendres		Matières terreuses		Amidon		Cellulose brute		Résines		Huile essentielle		Pipérine	
	%	%	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %	Poivre desséché à l'air %	Poivre déshydraté %
Singapour	14,61	85.39	4,81	5,63	0,44	0.51	38,30	44,84	14,62	17,13	1,01	1,19	2,07	2,42	6.52	7,63
Lampong	14,25	85,75	5,90	6,87	0,93	1,08	37,90	44,19	14,33	16,71	0,26	0,30	1,94	2,26	7,57	8,82
Déchet IV*a*	12,97	87,03	6,67	7,66	0,05	0,05	18,40	21,14	24,34	27,96	1,28	1,47	0,80	0,91	4,75	5,45
Mouture I	12,39	87,61	6,94	7,92	0,05	0,05	19,00	21,68	26,06	29,74	1,19	1,31	0,77	0,87	4,68	5,35
» II	12,75	87,25	8,30	9,51	0,03	0,03	15,30	17,53	26,88	30,80	—	— (1)	1,03	1,18	3,64	4,17
Mélange I*b*	13,24	86,76	5,02	6,47	0,39	0,44	30,00	34,57	18,20	20.98	0,93	1,07	1,63	1,87	6,05	6,97
» I*b* calculé	13,92	86,08	5,72	—	0,38	—	30,74	—	18,19	—	0,94	—	1,56	—	6,07	—
» II	12,84	87.16	5,81	6,66	0,28	0,32	28,00	32,12	19,34	22,18	0,95	1,08	1,33	1,52	5,92	6,80
» II calculé	13,09	86,91	5,83	—	0,33	—	28,13	—	19,53	—	0,97	—	1,49	—	5.82	—
» III	12,40	87,60	6,30	7,19	0,24	0,27	26,15	29,85	20,61	23,52	1,11	1,26	1,37	1,56	5,54	6,32
» III calculé	13,11	86,89	6,28	—	0,29	—	26,32	—	20,37	—	—	—	1,48	—	5,46	—

(1) Ces déterminations n'ont pas été faites faute de matière à analyser.

Si nous prenons comme principes aromatiques ceux qu'a proposés Hebebrand, à savoir la pipérine et l'huile essentielle, et si nous comparons les résultats d'expériences, nous constatons cette chose remarquable, c'est que ce sont précisément les sortes de poivres les plus mauvaises, celles qui contiennent le plus de grains creux, qui ont la plus forte teneur en huile essentielle et en pipérine, bien que la saveur et la réelle valeur condimentaire de ces sortes, soient notablement inférieures aux sortes moyennes et aux meilleures.

Par exemple, le poivre noir de Tellicherry, n° 1, essayé, qui est d'une excellente qualité et qui sert principalement à la préparation du poivre blanc par les procédés du concassage ou du décorticage, a les teneurs suivantes :

Pipérine	6,62 °/₀
Huile essentielle	2,00 »

tandis que le poivre n° 13 qui, au point de vue de la saveur et de la valeur condimentaire, est une sorte de très peu de valeur et qui contient 22 °/₀ de grains creux, a comme teneurs :

Pipérine	9,78 °/₀
Huile essentielle	3,18 »

Nous voyons ainsi que ce ne sont pas les quantités de principes aromatiques, mais bien la qualité qui décide de la valeur et que l'huile essentielle et la pipérine ne sont pas les seuls facteurs déterminant la qualité d'un poivre.

On doit donc protester contre la possibilité de baser l'appréciation du poivre sur sa teneur en huile essentielle et en pipérine, comme le propose Hebebrand, d'autant plus que, comme on peut le voir sur les tableaux qui précèdent, si on adoptait une pareille proposition, on ouvrirait toute grande la porte aux falsifications par les enveloppes de grains de poivre. Si on tient compte en outre de ce qu'on peut se procurer dans le commerce des sortes à 3-4 °/₀ d'huile essentielle et à 8-10 °/₀ de pipérine (par exemple, le poivre n° 8), de ce que un poivre à 2 °/₀ d'huile essentielle et à 6 °/₀ de pipérine doit encore être considéré comme tout à fait normal, il n'est pas nécessaire d'aller plus loin pour voir que les premières sortes (par exemple le n° 8) peuvent recevoir une forte addition d'enveloppes sans que pour les mélanges ainsi obtenus la teneur des deux substances précitées tombe au-dessous de la valeur normale.

Ainsi qu'il apparaît dans le tableau III, les analyses établissent d'une manière tout à fait décisive que les enveloppes de grains comparées au poivre entier sont de bien moindre valeur. Outre leur saveur brûlante, sentant le bois, ces enveloppes contiennent aussi notablement moins de pipérine et d'huile essentielle.

En dehors de ces résidus provenant de la fabrication du poivre blanc qui sont extraordinairement bon marché, on trouve encore dans le commerce les grains creux qui, eux aussi, doivent entrer en considération dans l'appréciation du poivre. Comme on n'a fait aucune recherche sur cette question, nous avons analysé (aussi bien les grains pleins que les grains creux) deux sortes de poivres qui contenaient des grains creux en abondance pour voir jusqu'à quel point les résultats d'analyse peuvent être influencés par une grande proportion de grains creux dans le poivre.

Le tableau IV nous montre que les grains creux sont très inférieurs aux grains pleins de la même sorte et provenance ; de plus, il faut tenir compte de ce que la saveur de ces grains creux, par suite de leur forte teneur en cellulose, était très brûlante, avec un goût de bois. Par suite, ces grains creux, pour l'appréciation du poivre sont comparables aux enveloppes de grains dont ils se rapprochent d'ailleurs en ce qui concerne la teneur en résine, en matières minérales, en matières terreuses, en amidon et en cellulose brute.

Ensemble des résultats

En ce qui concerne l'appréciation du poivre noir, nos analyses nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. D'ordinaire, un produit marchand est d'autant meilleur que le poids du grain est plus élevé et que la proportion de grains creux est plus faible ;

2. Pour l'appréciation du poivre moulu, il faut, en général, déterminer sa proportion de substances minérales, de matières terreuses, d'amidon, de cellulose brute, d'huile essentielle et de pipérine ; il faut aussi faire un examen microscopique ;

3. Outre quelques rares substances étrangères, jusqu'ici les adultérants du poivre dont il y a lieu de tenir compte, sont principalement les grains creux et les enveloppes de grains ;

4. Les enveloppes ont une teneur en huile essentielle et en pipérine notablement inférieure à celle du plus mauvais poivre noir. De plus, en raison de leur forte teneur en bois, elles ont une saveur de bois, brûlante, et sont, par suite, de valeur inférieure au poivre pur ;

5. Les grains creux du fruit du poivre peuvent être considérés comme équivalents des enveloppes. Par suite, il faut les séparer des produits destinés à être moulus, si tant est que la chose soit techniquement possible ;

Pour la recherche des enveloppes de grains, la détermination de l'eau, des cendres, des résines, de l'huile essentielle et de la pipérine ne donne aucune indication ; au contraire la détermination de la cellulose brute et de l'amidon donne des indications sûres. Les analyses de mélanges de poivres (voir le tableau VI) montrent que la détermination de l'amidon et de la cellulose brute donne de bons résultats et que les valeurs trouvées réellement ou calculées concordent d'une façon tout à fait suffisante en pratique ;

7. Un poivre noir tenant moins de 30 °/₀ d'amidon, et une teneur en cellulose brute supérieure à 17 °/₀ pourrait être confondu avec un poivre falsifié avec des enveloppes ;

8. Il y a lieu de recommander, pour la détermination de l'huile essentielle, le procédé de C. Mann, pour celle de la pipérine le procédé Gunning-Arnold par dosage de l'azote de l'extrait éthérique ; ce sont les seules méthodes qui donnent des résultats dans lesquels on puisse avoir confiance ;

9. Les méthodes indiquées dans les « Vereinbarungen » pour la détermination de la pipérine par les procédés gravimétriques, tels que celui de Hilger-Bauer, ne donnent pas de résultats justes ; par suite, il convient de les rayer des « Vereinbarungen » ;

11. Le nombre 7 % donné dans les « Vereinbarungen » comme maximum de la teneur en substances minérales est trop grand. Il serait désirable que telle valeur fût abaissée au moins à 6,5 %.

Dosage des acides minéraux dans le vinaigre

Par MM. **F.-W. Richardson** et **J.-L. Bowen.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXV, p. 836.)

A l'heure actuelle, on trouve dans le commerce des vinaigres qui, par leur aspect, ressemblent au vinaigre de malt, mais qui, en réalité, sont des produits artificiels, composés d'acide acétique, de sucre caramélisé, d'une petite quantité de sel et d'une proportion plus ou moins forte de vinaigre de malt et d'eau. Aussi longtemps que ces produits ne sont pas vendus comme vinaigres de malt, aussi longtemps qu'ils sont exempts de substances nuisibles, comme, par exemple, d'acides minéraux libres, la loi ne peut s'opposer à leur vente. Mais il n'en est plus de même, lorsque les produits en question sont vendus comme vinaigres de malt

La composition de ces derniers oscillant dans des limites très larges, les quantités d'azote et de phosphate variant très fortement d'un échantillon à l'autre, il n'est guère facile de fixer une composition type. Pour faire une analyse de vinaigre réellement satisfaisante, pour voir s'il est pur ou s'il a été préparé avec le concours de succédanés, il est nécessaire de soumettre le produit suspect à une analyse très complète.

Nous ne pensons pas qu'un vinaigre renfermant un dizième pour cent d'acide sulfurique présente un danger quelconque pour la santé du consommateur, mais il convient de fixer une limite.

Le dosage des acides minéraux dans le vinaigre n'est pas une opération facile. A l'exception de la méthode d'Hehner, tous les procédés publiés sont, à notre avis, peu satisfaisants.

Dans l'ouvrage récent de Kœnig (1). plusieurs méthodes sont décrites, mais nous n'hésitons pas à affirmer qu'aucune d'elles n'est à même de donner des résultats même approximativement exacts. Il y a quelques années, Schidrowitz (2) avait publié un travail sur la recherche et le dosage des acides minéraux dans l'acide acétique et le vinaigre.

Cette méthode est basée sur la supposition que l'addition d'alcool éthylique à une solution d'acide acétique empêche complètement l'action de ce dernier sur les indicateurs.

Nous ne sommes pas parvenus à faire un dosage tant soit peu exact d'acide sulfurique, en le mélangeant avec de l'acide acétique pur et de l'eau. Nous avons eu recours à un vinaigre blanc que nous avons dilué de manière à ce qu'il renfermât 5 % d'acide acétique et 0,1 % d'acide sulfurique Comme le montre le tableau ci-dessous, nous avons pu obtenir les résultats que nous avons voulu obtenir, en variant les proportions d'alcool et de vinaigre. Il a été fait usage de méthylorange très pur, et pour chaque essai il a été prélevé 25 centimètres cubes de vinaigre :

Numéros	Alcool à 92 % cent. cubes	Vinaigres alcool cent. cubes	Na OH N/10 cent. cubes	Numéros	Alcool à 92 % cent. cubes	Vinaigres alcool cent. cubes	Na OH N/10 cent. cubes
1	15	1 : 0,0	10,0	4	30	1 : 1,2	2,5
2	20	1 : 0,8	5,0	5	50	1 : 2,0	rien
3	25	1 : 1,0	3,0				

Schidrowitz dit : « Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant un égal volume d'alcool à la solution à titrer, soit 1 centimètre cube d'alcool pour chaque portion de 3 centimètres cubes d'alcali decinormal consommé ».

Un grand nombre d'essais nous permet de dire que même un procédé aussi bon que celui d'Hehner peut, lorsqu'on s'y prend mal, laisser échapper les acides minéraux libres en présence. Le procédé d'Hehner consiste essentiellement à ajouter de l'alcali titré à une certaine quantité de vinaigre, à évaporer à sec, à incinérer le résidu à basse température, à traiter les cendres par une quantité mesurée d'acide sulfurique déci-normal (quantité qui doit être plus forte que celle de l'alcali ajouté), et à tenir compte de la perte en acidité, perte qui représente une quantité équivalente d'alcali neutralisé par les acides minéraux que renferme le vinaigre examiné.

En incinérant l'acétate de sodium ou de potassium, il se produit une quantité d'alcali correspondant à l'alcali employé, de sorte que l'acide acétique ne joue aucun rôle dans le procédé.

Un certain nombre d'ouvrages ne décrivent pas exactement la méthode d'Hehner et indiquent simplement de déterminer l'alcalinité des cendres, après évaporation avec une quantité mesurée d'alcali titré. En opérant de cette manière, on peut commettre une grande erreur, produite par la transformation de sels de calcium (tel que le sulfate) en carbonate. Lorsque les cendres sont traitées par un excès d'acide sulfurique déci-normal, comme le prescrit Hehner, il est certain que le carbonate de calcium exerce son action alcaline et l'erreur ne se produit pas.

Les cendres d'un vinaigre de malt pur consistent, pour plus de la moitié de leur poids en phosphate

---

(1) *Die Untersuchung der landwirtschaftlich und gewerblich wichtigen Staffe*, p. 702.
(2) *Analyst*, août 1903.

de potassium, mais il n'est pas exact de dire qu'elles contiennent de l'acide phosphorique libre. Il est évident qu'au point de vue analytique, il faut tenir compte d'une si grande quantité de phosphate. Car si l'acide phosphorique devenait libre, il agirait sur la soude ou la potasse titrée, en présence de méthylorange, et cela d'une manière tout autre que les acides minéraux ordinaires.

Thomson a montré qu'en ajoutant de la potasse normale à une solution d'acide phosphorique, la coloration rouge du méthylorange disparaît avec la formation de biphosphate de potassium, de sorte qu'on n'obtient, en réalité, que le tiers de l'acide phosphorique en présence, lorsqu'on titre avec du méthylorange. Il faut noter aussi qu'en employant la phénolphtaléine, la réaction finale se produit lorsque le biphosphate de potassium se forme.

Nons insistons sur ces faits, parce qu'ils montrent qu'il n'est pas si aisé d'évaluer la quantité absolue d'acide sulfurique libre qui aura pu être réellement ajouté au vinaigre.

Il est donc nécessaire de déterminer la teneur totale en acide phosphorique en présence et de l'évaluer sous forme de phosphate de potassium. De plus, dans la titration, le lacmoïde donne des résultats bien meilleurs que le méthylorange, et voici le procédé que nous proposons :

On mélange 25 centimètres cubes de vinaigre avec 25 centimètres cubes de soude déci-normale, on évapore à siccité et on incinère avec précaution. On traite les cendres ainsi obtenues par 5 centimètres cubes d'eau oxygénée neutralisée, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique déci-normal, on porte à l'ébullition et on filtre. Le filtrat est titré à la soude déci-normale, en présence de lacmoïde = a centimètres cubes. On acidifie alors légèrement par l'acide sulfurique déci-normal, on fait bouillir pendant 5 minutes, on acidifie de nouveau et on neutralise par la soude déci-normale en présence de phénolphtaléine = b centimètres cubes. La quantité d'alcali consommé est donc $a - 25 + 2b$ centimètres cubes et, multipliée par 4 et par 0,0049, elle représente, en unités pour cent, la teneur en acide minéral libre.

Dosage de l'amidon dans les céréales par polarisation

Par **M. C.-J. Lintner**

(*Z. für Unters. der Nahrungs uud Gennssmittel*, **1907**, XIV, p. 205.)

Il est très regrettable que l'on ne possède jusqu'ici aucune méthode simple permettant de doser rapidement et avec une exactitude suffisante l'amidon dans les céréales. Les nouveaux procédés de Baumert et Bode [1] et de Brown [2] ne sont pas encore satisfaisants sous le rapport de la simplicité et de la rapidité d'exécution.

La solution de ce problème semble devoir être donnée par un procédé polarimétrique. En effet, parmi tous les constituants des céréales l'amidon est, à l'état soluble, celui qui possède de beaucoup le plus grand pouvoir rotatoire. L'activité optique des autres constituants (albuminoïdes et autres matières extractives exemptes d'azote) est par contre très faible. Il est d'ailleurs facile d'éliminer l'influence des albuminoïdes.

On a déjà fait de nombreux essais pour faire servir la polarisation au dosage de l'amidon. Dubrunfaut a d'abord montré cette voie ; plus tard Effront a amélioré le procédé en broyant les matières amylacées avec de l'acide chlorhydrique concentré, diluant la solution à un volume connu, filtrant et polarisant. L'application de cette méthode au dosage de l'amidon dans l'orge ne nous a nullement donné satisfaction. Quand on broie la farine d'orge avec de l'acide chlorhydrique, il se forme des grumeaux qui sont difficiles à faire disparaître et quand on dilue la solution, elle se trouble en raison de la séparation d'amidon dissous. Il est enfin très difficile d'obtenir une liqueur filtrée bien claire.

Nous avons cherché à améliorer ce procédé en le modifiant et bien que la modification ne donne pas tout à fait la teneur réelle en amidon, les chiffres obtenus s'en rapprochent davantage que ceux que l'on trouve en effectuant la désagrégation par la vapeur sous pression. Ils sont de beaucoup inférieurs et concordent à peu près, tout au moins pour l'orge, avec ceux que l'on obtient par le procédé que j'ai indiqué autrefois [3]. On sait que dans ce procédé on dose les pentosanes dissous pendant la désagrégation de l'amidon et qu'on les retranche de la proportion d'amidon obtenue par inversion.

Dans ce nouveau procédé, l'amidon est encore dissous dans l'acide chlorhydrique concentré qui convient particulièrement bien. Mais pour éviter la formation de grumeaux, on commence par délayer la matière finement pulvérisée avec de l'eau, puis on ajoute alors seulement l'acide chlorhydrique. Quand la dissolution est effectuée, on ajoute une solution d'acide phosphotungstique, en évitant tout excès, en vue de précipiter les albuminoïdes. On obtient ainsi une très bonne clarification. Pour diluer à un volume déterminé, on se sert d'acide chlorhydrique de densité 1,125 c. c. qui évite la précipitation d'amidon.

Si l'on ne tarde pas trop à faire la polarisation, le pouvoir rotatoire ne diminue nullement.

Les essais sur lesquels la méthode est basée ont été effectués par G. Belschner et sont décrits dans sa thèse [4]. L'étude a d'abord été limitée aux amidons extraits de l'orge, de la pomme de terre, du seigle, du blé, du maïs et du riz. Ces amidons ont été en partie préparés au laboratoire et en partie achetés sous leur forme la plus pure ; la teneur en non-amidon a été déterminée.

On a d'abord étudié l'influence du temps d'action de l'acide chlorhydrique concentré et la stabilité de la solution obtenue, puis on a déterminé le pouvoir rotatoire des différentes espèces d'amidon en

---

(1) *Z. angew. Ch.*, **1900**, p. 1074.
(2) *Zeit ges. Brauwesen.*, **1905**, XXVIII, p. 97.
(3) *Z. angew. Ch.*, **1898**, p. 726.
(4) Munich, **1907** ; Comparer *Z. Unters. Nahr. Genusmittel*, **1907**, XIV, p. 231.

opérant dans les conditions où devait se faire le dosage de l'amidon dans les diverses matières premières.

L'influence d'une addition d'acide phosphotungstique sur la polarisation a été étudiée avec un soin particulier pour l'orge. Il est facile de prévoir que par addition de quantités variables d'acide phosphotungstique le pouvoir rotatoire doit atteindre un maximum pour diminuer de nouveau à partir d'un certain excès. L'augmentation est due à la précipitation de corps albuminoïdes lévogyres, la diminution qui suit vient de ce qu'un excès d'acide phosphotungstique précipite un peu d'amidon.

Pour le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{D_{20}}$ on a obtenu les valeurs suivantes :

Amidon de l'orge	200°,3
» du seigle	201°,6
» du blé	202°,4
» du maïs	201°,5
» du riz	202°,5
» de la pomme de terre	204°,3
Moyenne arrondie	202°

En pratique, pour les essais comparatifs, on peut se servir de la moyenne 202° sans commettre de trop grande erreur.

Le dosage s'effectue comme suit :

La matière à examiner est finement broyée à l'aide d'un broyeur de Dreef ou du nouvel appareil de Seck. Dans un mortier, on délaye bien 2,5 gr. de matière fine avec 10 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de grumeaux. On ajoute alors 15 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (densité 1,19) et mélange intimement. On laisse reposer pendant 30 minutes la bouillie jaune plus ou moins clair et épaisse qui devient bientôt plus foncée et fluide. Au bout du temps indiqué, on fait passer le liquide dans un ballon de 100 centimètres cubes en se servant d'acide chlorhydrique de densité 1,125 et en s'aidant d'un agitateur recouvert de caoutchouc. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'une solution à 4 % d'acide phosphotungstique et on complète au trait avec de l'acide chlorhydrique étendu. Après agitation, on filtre la liqueur sur un filtre à plis dont la pointe est entourée d'un petit filtre rond pour la protéger de la rupture. La liqueur parfaitement claire est polarisée dans un tube de 200 millimètres, à l'aide du polarimètre à pénombre de Laurent, en s'éclairant de la lumière du sodium. On se sert avec avantage d'un tube de Schmidt et Haensch muni de garnitures en ébonite. Ce tube est élargi à l'une de ses extrémités, ce qui évite la présence de bulles d'air dans le champ visuel. Il n'est par suite pas nécessaire de remplir le tube d'un excès de liquide et d'éliminer cet excès en glissant l'obturateur en verre. Pour se mettre à l'abri des vapeurs gênantes émises par l'acide chlorhydrique fumant, il est bon de se servir d'une pipette à remplissage automatique.

Le calcul de la quantité d'amidon contenue dans 100 centimètres cubes de solution (c) se fait à l'aide de la formule bien connue $c = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]_D}$ dans laquelle α est la rotation lue, l la longueur du tube en décimètres et $[\alpha]_D$ le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon. En multipliant c par 40, on obtient la proportion d'amidon de la substance séchée à l'air, en %.

Quand on a de fréquentes déterminations à faire, on calcule le facteur par lequel il faut multiplier la rotation lue (les minutes étant transformées en dixièmes de degré) pour obtenir directement la proportion d'amidon en centièmes.

Cette méthode polarimétrique est employée depuis plus d'un an à la station d'essais de brasserie de Munich pour le dosage de l'amidon dans l'orge et elle a fourni de bons résultats. O. Wenglein (1) a communiqué les résultats qu'il a obtenus en examinant cent variétés d'orge renfermant de 9 à 16 % d'albumine par rapport à la substance sèche. La proportion d'amidon déterminée par polarisation et rapportée à la matière sèche a varié entre 64,07 et 57,30 %.

Pour l'orge, la relation moyenne entre la proportion d'albumine et celle d'amidon est la suivante :

Nombre des analyses	Proportion d'albumine	Proportion d'amidon	Nombre des analyses	Proportion d'albumine	Proportion d'amidon
11	9-10 %	63,30	15	12-13 %	60,57
31	10-11 »	62,51	3	13-14 »	59,42
36	11-12 »	61,50	4	14-16 »	57,68

Ces chiffres sont inférieurs de 4 à 6 % à ceux que l'on obtient par la méthode ordinaire de désagrégation par la vapeur sous pression. Ce chiffre correspond à peu près aux pentosanes qui sont dosés comme amidon dans cette méthode. Il ressort du tableau qui précède que la proportion d'amidon diminue à peu près régulièrement à mesure que la proportion d'albumine augmente. Cette relation apparait plus nettement qu'avec les méthodes de dosage de l'amidon en usage jusqu'ici.

D'après l'expérience que nous avons faite avec l'orge, la méthode de dosage de l'amidon par polarisation convient à l'examen de toutes les matières premières servant à la fabrication de l'amidon ainsi que des produits amylacés et des résidus de la meunerie et de l'industrie de l'amidon.

(1) *Zeit ges. Brauw.*, **1907**, XXX, p. 157.

EXPLOSIFS

Sur les « nitrates de glycérine ».

Par **M. W. Will.**

Zeitschrift für das gesammte Schiess-und Sprengstoffwesen, p. 324, **1908**.)

L'emploi de la dinitroglycérine dans les mélanges explosifs a été, au cours de ces dernières années, le sujet d'essais nombreux. Il nous a donc paru intéressant de relater une série d'expériences qui peuvent modifier dans quelques points essentiels les renseignements publiés jusqu'ici sur ces combinaisons (Cf. F. Volpert, *Zeits. f. d. ges. Schiess-und Sprengstoffwesen*, p. 167, **1906**). Ces expériences ont déjà été exposées sommairement dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* XLI, 1107). Le point de départ de cette étude a été l'examen de la possibilité de préparer des explosifs difficilement congelables à base de nitroglycérine.

La première publication sur ce sujet a pour auteur Micolajczak (*Gluckauf*, **1904**, 629), qui traite d'essais sur les résultats desquels il avait déjà été présenté, en 1903, une demande de brevet (Demande de brevet allemand 25176 Cl. 78 C. M.). Nous nous sommes occupé de ce sujet, à la station centrale de Neubabelsberg depuis 1903 et nous avons, depuis 1904, protégé par des brevets divers modes de préparation de la dinitroglycérine (D. R. P. 175751 et 181385).

Dans sa demande de brevet, Micolajczak indique le procédé suivant de fabrication de la dinitroglycérine :

On mélange 10 parties de glycérine de densité 1,262 avec 33 parties d'acide azotique de densité 1,50 en laissant couler lentement l'acide dans la glycérine, en refroissant et en agitant. On laisse alors pendant quelque temps, voire quelques heures, reposer le mélange qui renferme au début surtout de la mononitroglycérine, peu à peu, dans ces conditions, celle-ci se transforme en dinitroglycérine. Il faut maintenir la température assez basse pour qu'il n'y ait pas oxydation et qu'il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses. On dilue ensuite la masse avec 10 parties d'eau froide et on neutralise, par exemple avec du carbonate de chaux, jusqu'à atteindre une densité de 1,58 pour le liquide que la dinitroglycérine vient alors surnager, on la sépare alors, on la purifie et on la dessèche.

En étudiant ce mode de préparation nous avons trouvé qu'il nécessite beaucoup de soin pour éviter toute combustion du produit à nitrer, même si l'on opère à une température inférieure à zéro. On réussit plus sûrement en opérant de la façon inverse, c'est-à-dire en faisant couler la glylérine dans l'acide ; une fois la nitration terminée on verse tout le mélange dans une quantité assez réduite d'eau ou de glace et on neutralise avec du marbre en poudre. La plus grande partie de la dinitroglycérine se sépare alors nettement comme ci-dessus sous forme d'une couche huileuse Si l'on emploie plus d'eau que ne l'indique Micolajczak, toute la dinitroglycérine reste en dissolution, même après saturation de l'acide.

La dinitroglycérine ainsi préparée renferme toujours des quantités plus ou moins fortes de trinitroglycérine.

D'après ce procédé on n'emploie aucun mélange d'acide sulfurique.

Nos expériences ont montré qu'on peut aussi employer un mélange sulfonitrique, à condition, pour 100 grammes de glycérine, d'employer 500 grammes d'un mélange renfermant 9 $^0/_0$ d'eau et les acides sulfurique et azotique dans le rapport de 3 : 1.

On laisse la glycérine couler goutte à goutte dans le mélange refroidi avec de la glace et maintenu agité au moyen d'un courant d'air, de façon à éviter que la température s'élève au-dessus de 20°. Une fois l'addition de glycérine terminée, on continue pendant 10 minutes encore, puis on verse le produit de la réaction dans dix fois son poids d'eau, on sépare du liquide quelques gouttes huileuses de trinitroglycérine qui s'y sont formées et on extrait à l'éther. On neutralise la solution éthérée en l'agitant avec une solution de carbonate de soude à 5 $^0/_0$, puis on l'évapore On lave avec un peu d'eau la dinitroglycérine qui constitue le résidu et on la dessèche sur l'acide sulfurique.

Nous avons constaté aussi qu'on peut facilement préparer la dinitroglycérine à partir de la trinitroglycérine. On dissout ce produit dans l'acide sulfurique concentré et on dilue ensuite avec de l'eau, le trinitrate se transforme presque intégralement en dinitrate. On sépare ensuite la dinitroglycérine en l'extrayant à l'éther ou par tout autre moyen approprié.

Micolajczak indiquait des rendements voisins du rendement théorique ; dans nos nombreuses expériences nous n'avons obtenu que les 2/3 de cette valeur.

Dans la méthode d'extraction à l'éther de la dinitroglycérine on en obtient comme produit pur, en moyenne 70 à 80 grammes à partir de 100 grammes de glycérine, soit 45 $^0/_0$ du rendement théorique.

Dans son article du Gluck auf, en 1904, Micolajczak a décrit les propriétés de la dinitroglycérine.

Les résultats de nos recherches divergent sur plusieurs points de ceux signalés par Micolajczak. Nous entrerons donc dans quelques détails.

Nous avons tout d'abord obtenu le dinitrate sous forme d'une huile incolore ou légèrement jaunâtre, de densité égale à 1,47 à 15°, ne se congelant qu'au-dessous de 30° en une masse vitreuse Sous 15 millimètres on peut distiller ce produit qui bout alors à 146° sans décomposition notable, cette opération

doit naturellement se faire avec précaution. A la température ordinaire, la dinitroglycérine est faiblement volatile et exerce sur les nerfs de la tête la même action que la trinitroglycérine ; sa saveur est brûlante et elle paraît être aussi toxique que le dérivé trinitré. Comme nous l'avons dit et comme théoriquement on pouvait s'y attendre, la dinitroglycérine est beaucoup plus soluble dans l'eau que la trinitroglycérine. 8 % à 15° et 10 % à 50° environ.

La dinitroglycérine se dissout en toutes proportions dans l'acide sulfurique dilué et dans l'acide azotique dilué. Dans l'acide sulfurique concentré (70 % par exemple) celle-ci subit le même phénomène que la trinitroglycérine et se décompose en mononitroglycérine et glycérine. Une semblable solution où la dinitroglycérine était complètement décomposée donna, à l'analyse, 15 % de mononitroglycérine. Avec les dissolvants organiques. elle se comporte comme la trinitroglycérine, elle se dissout dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, l'acétone ; moins soluble que la trinitroglycérine dans le benzène, elle est insoluble dans le tétrachlorure de carbone et la benzine.

La dinitroglycérine est hygroscopique, à l'air elle fixe environ 3 % d'eau. Sèche, elle présente un pouvoir gélatinisant remarquable pour les nitrocelluloses ; cette propriété diminue quand elle a attiré l'humidité de l'air

D'après les théories actuelles on peut prévoir l'existence de deux formes isomères de la dinitroglycérine, l'une symétrique, l'autre asymétrique, soit :

$$\begin{array}{l} CH^2 - O - AzO^2 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH^2 - O - AzO^2 \end{array} \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} CH^2 - O - AzO^2 \\ | \\ CH^2 - O - AzO^2 \\ | \\ CH^2 - OH \end{array}$$

Une étude approfondie du produit préparé par les méthodes indiquées ci-dessus a montré qu'il est toujours constitué par un mélange des deux isomères.

Pour les séparer on peut utiliser une propriété qui est d'importance capitale pour l'emploi technique de la dinitroglycérine.

Nous avons déjà dit que la dinitroglycérine fixe, à l'air, environ 3 % d'humidité. Si l'on mélange cette dinitroglycérine humide avec du Kieselguhr, à peu près dans les proportions de la dynamite, on observe, en exposant au froid de petits échantillons en faisant varier la température fréquemment entre 0° et 20°, qu'il se produit toujours au bout de quelque temps une cristallisation. Si l'on met en contact même une parcelle de ces cristaux avec de la dinitroglycérine exposée quelque temps à l'air. il s'en cristallise spontanément une forte proportion et il se forme de grands cristaux prismatiques transparents et incolores A côté de ces cristaux il reste une petite quantité d'huile qu'on peut séparer par filtration et expression et qui ne cristallise plus ni par contact avec les cristaux précédents, ni par de fréquents refroidissements. On a reconnu que les cristaux et le produit huileux constituent chacun l'un des deux isomères de la dinitroglycérine. Pour simplifier nous désignerons par dinitroglycérine K celle qui cristallise, et par dinitroglycérine F celle qui reste liquide.

Dinitroglycérine K

On peut facilement purifier les cristaux qui, en général, constituent plus des deux tiers du poids total du dinitrate. Ils sont facilement solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, plus difficilement dans le benzène. ce qui permet de recristalliser. A l'état pur ils fondent à + 26°. Ce composé est inodore, à saveur brûlante, bout mais non sans décomposition à 145° sous 15 millimètres.

Sa formule chimique est 3 ($C^3H^6O^7Az^2$) + H^2O, l'analyse a donné :

	Calculé	Trouvé
H^2O	3,19 %	3,27 %
Az^2	14,89 »	14,76 et 14,87 %

Le produit perd facilement son eau quand on le dessèche à 40° sur l'acide sulfurique, alors qu'il la conserve lorsqu'on le recristallise dans l'eau. l'alcool, l'éther ou le benzène. Le produit anhydre exposé à l'air à la température ordinaire restitue rapidement le produit hydraté. L'analyse de la substance desséchée a donné :

Az^2	15,25 %
Az^2 (calculé pour $C^3H^6O^7Az^2$)	15,25 »

Nous ne sommes pas arrivés à faire cristalliser la dinitroglycérine K à l'état de siccité. Refroidie elle devient de plus en plus épaisse et se solidifie à 40 pour fondre à 30°, son poids spécifique est de 1,47 à 15°. Elle distille, avec une faible décomposition, comme le produit hydraté à 146°-148° sous 15 millimètres.

En ce qui concerne la sensibilité au choc, elle se rapproche beaucoup de la trinitroglycérine. Les essais comparatifs sur l'huile sèche et sur la trinitroglycérine ont donné :

	Hauteur de chute d'un poids de 2 kilog.
Dinitroglycérine	7-10 centimètres
Trinitroglycérine	4 »

Chauffée sur une plaque de platine, la dinitroglycérine K distille avec violence. La dinitroglycérine K sèche est donc une substance qui doit être maniée avec précaution.

Cette sensibilité au choc se perd en grande partie quand on fait passer la dinitroglycérine K à sa

forme cristalline en la laissant à l'air libre ou en lui ajoutant 3 % d'eau. Dans ce cas elle ne détonne sous le choc d'une masse de 2 kilogrammes que si celle-ci tombe de 90-100 centimètres cubes de hauteur.

Chauffés sur une plaque de platine, les cristaux explosent une fois que l'eau s'est évaporée.

Nous avons déjà dit que le mélange des dinitrates gélatinise facilement le coton-poudre ; ce phénomène se produit aussi avec la dinitroglycérine K, moins avec le produit hydraté qu'avec l'huile anhydre.

Il nous a semblé intéressant, pour préparer des agents actifs de gélatinisation de la nitrocellulose de préparer à partir de la dinitroglycérine des éthers saturés en éthérifiant le groupe hydroxyle libre. Indépendamment de leur action gélatineuse plus ou moins accentuée, nous avons trouvé que ces éthers permettent de caractériser d'une façon excellente les éthers dinitrés et aussi mononitrés de la glycérine ; on peut en effet les purifier et les faire cristalliser facilement ; leur point de fusion est très net. Les éthers les plus convenables sont ceux des acides benzoïque et paranitrobenzoïque.

Ether benzoique de la dinitroglycérine K

Quand on traite la dinitroglycérine K mélangée avec la quantité calculée de chlorure de benzoyle par un alcali en solution aqueuse, on obtient facilement un produit cristallin fusible à 67°. L'analyse montre qu'un groupe $C^6H^5CO^2$ s'est fixé sur la molécule. Ce produit cristallise anhydre, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène d'où on le recristallise facilement.

Ether paranitrobenzoique de la dinitroglycérine K

On peut isoler cet éther encore plus facilement que le précédent, à raison de la facilité avec laquelle il cristallise, au moyen de l'excellente méthode de Schotten et Baumann. On fait réagir le chlorure de p-nitrobenzoyle dissous dans l'éther sur le dinitrate en suspension aqueuse en ajoutant la quantité calculée de soude.

Le produit dissous dans l'éther se sépare en croûtes cristallines par évaporation du solvant. Il est soluble dans l'acétone, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool chaud. De sa solution alcoolique il cristallise en petites pyramides doubles fusibles à 94° :

	Observé	Calculé
Az^2 (sous forme d'éther)	8,32 %	8,46 %
Az^2 total	12,81 »	12,69 »

On a tenté de préparer des sels de dinitroglycérine en la faisant réagir sur des composés organiques et inorganiques de nature basique, mais nous n'avons pu obtenir de produit défini. Nous n'avons pas pu non plus obtenir de combinaison solide avec le nitrate de chaux comme il s'en forme avec le mononitrate.

Dinitroglycérine F

Nous avons déjà signalé que l'on trouve toujours, à côté de l'hydrate de dinitroglycérine cristallisable un produit huileux qu'on n'en peut séparer et que l'on ne peut amener à cristalliser.

Cette substance perd dans le dessiccateur, sur l'acide sulfurique, comme le produit cristallisé, environ 3 % d'eau. L'huile restante fut analysée après dissolution dans l'eau chaude et extraction à l'éther afin d'éliminer ce qu'elle pouvait renfermer encore de trinitroglycérine, mononitroglycérine ou glycérine :

Az^2 calculé	15,38 %
Az^2 observé	15,12-15,19 »

Pour toute une série de propriétés, goût, odeur, solubilité, point d'ébullition, elle se comporte, anhydre ou hydratée, comme la dinitroglycérine K sous ses deux formes. Sa sensibilité au choc est aussi analogue. La dinitroglycérine F sèche est très sensible au choc, par conséquent aussi dangereuse que la trinitroglycérine. Hydratée elle est moins sensible :

	Hauteur de chute d'un poids de 2 kilog.
Dinitroglycérine F sèche................................	4-10 centimètres
» F humide................................	40 »

Nous avons aussi essayé de caractériser cette combinaison en la transformant en dérivés aux caractères physiques bien nets. L'éther benzoïque, incristallisable, difficile à purifier, ne remplit pas ce but, aussi ne l'avons-nous pas étudié de plus près. Par contre l'éther paranitrobenzoïque, aussi facile à préparer et à purifier que celui de la dinitroglycérine K, possède des propriétés plus avantageuses. On l'obtient sous forme d'une masse jauâtre, d'abord huileuse, qui devient cristalline en séjournant dans l'eau. Il se différencie de son isomère en ce qu'il se dissout facilement dans l'alcool chaud d'où il cristallise en paillettes rhombiques jaunâtres, fusibles à 81° :

	Observé	Calculé
Az^2 (sous forme d'éther)..........................	8,37 %	8,45 %
Az^2 (total)	12,69 »	12,90 »

Cet éther peut servir à déterminer la dinitroglycérine et même dans ses mélanges avec la dinitroglycérine K en raison des différences de solubilité et de point de fusion qu'il présente avec son isomère. Nous sommes parvenus, à l'aide des éthers benzoïque et paranitrobenzoïque, à déterminer approximativement les proportions dans lesquelles se forment les deux dinitroglycérines isomères.

On a trouvé ainsi :

1. Dans la préparation de la dinitroglycérine par le mélange sulfonitrique (D. R. P. 181385), la teneur moyenne en dinitroglycérine K est de 70-75 %.

2. Dans la préparation par l'acide azotique (Dem. de brev. all. M. 25176/78 *c*.) la teneur moyenne en dinitroglycérine K est de 60 65 %, c'est la teneur la plus faible que nous ayons observée.

Il y a encore lieu de signaler que les deux dinitroglycérines se comportent avec les réactifs chimiques comme on pouvait le prévoir pour des éthers nitriques. Elles sont facilement décomposées par les acides avec séparation d'acide azotique et oxydation partielle ; elles sont saponifiées par les alcalis. De même que l'épichlorhydrine se forme à partir de la dichlorhydrine, il peut y avoir séparation d'acide azotique avec formation d'une nitroglycide. Les deux dinitroglycérines donnent la même mononitroglycide :

$$\begin{array}{l} CH^2OAzO^2 \\ | \\ CH \\ | \quad \rangle O \\ CH^2 \end{array}$$

obtenue d'abord, d'après une communication particulière, dans le laboratoire de la Société Nobel, à Krummel. C'est un liquide incolore, mobile, de densité 1,332 à 20°, qui bout à 174° en se décomposant partiellement.

Mononitroglycérines

Liecken, en 1865, veut avoir obtenu une mononitroglycérine par nitration directe de la glycérine, mais ses données à ce sujet sont trop incomplètes pour pouvoir être contrôlées. Il dit avoir obtenu cette combinaison sous forme d'une huile jaunâtre en laissant couler goutte à goutte 100 grammes de glycérine dans 200 grammes d'acide azotique de densité 1.3, et en ajoutant de l'acide sulfurique tout en refroidissant. Mais il n'a pu, dans ces conditions, se séparer de mononitroglycérine en raison de la solubilité de ce produit dans le mélange sulfonitrique à toutes les concentrations. Hanriot (*Ann. Chim. Phys.*, (5), XVII, 118) a préparé une mononitroglycérine déjà en 1879. Il l'a obtenue par action de l'acide azotique dilué sur la glycide :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \quad \rangle O \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

il la décrit comme un liquide difficilement soluble dans l'éther, facilement dans l'eau et n'explosant plus par le choc.

Depuis on a essayé de préparer la mononitroglycérine par nitration directe de la glycérine.

Déjà, en 1903, nous avons préparé de la nitroglycérine à la station centrale de Neubabelsberg en neutralisant les eaux mères résiduaires de l'extraction de la dinitroglycérine, en les évaporant et en extrayant à l'éther le liquide concentré obtenu.

Nous ne sommes pas arrivés alors à faire cristalliser le produit huileux obtenu, probablement à cause de quelques impuretés difficiles à éliminer en raison de la solubilité très grande de la mononitroglycérine dans presque tous les dissolvants.

D'après une communication particulière, Mikolajczak est parvenu à préparer la mononitroglycérine cristallisée de la façon suivante : Il a observé qu'une fois la nitration terminée, en saturant l'acide azotique par du carbonate de chaux, il se déposait un produit cristallin dans lequel il reconnut un sel double de mononitroglycérine et de nitrate de chaux, produit auquel il assigna la composition :

$$[Ca(AzO^3)^2 + H^2O] + 3[C^3H^5(OH)^2(OAzO^2)]$$

en décomposant ce sel par du sulfate de potasse, il obtint le mononitrate cristallisé et fusible à 53°-54°.

Ayant appris, sans savoir par quel moyen, que Mikolajczak avait obtenu du mononitrate cristallisé, nous sommes arrivés, en mars 1907, au même résultat par un autre procédé. Comme nous l'avons indiqué pour la dinitroglycérine, nous avons mélangé à du kieselguhr le mononitrate préparé comme il a été dit ci-dessus. Ce mélange soumis à l'action d'un mélange réfrigérant et broyé avec une baguette de verre durcit et cristallisa. Par le contact de parcelles de ce produit on put faire cristalliser de grandes quantités de l'huile primitive en longs prismes qui, plusieurs fois recristallisés dans un peu d'eau d'alcool ou d'éther donnèrent, comme point de fusion, 58°-59°. En neutralisant très exactement l'acide des eaux-mères, nous avons obtenu une mononitroglycérine assez pure pour qu'elle cristallise d'elle-même après avoir été abandonnée quelques temps à elle-même dans le vide. Au contraire de ce qui se passe avec le dinitrate K, la faculté de cristalliser ne dépend pas de la présence d'eau. L'analyse donna une teneur en azote de 10 2 % correspondant à celle du mononitrate anhydre. On ne constate pas de propriétés explosives chez ce mononitrate, par ses propriétés générales, hygroscopicité, viscosité, volatilité, il se rapproche beaucoup déjà de la glycérine. Il est, d'après ses propriétés, identique au mononitrate de Mikolajczak et aussi en ce qui concerne la formation d'un sel double avec le nitrate de chaux. Mais nous n'avons pas trouvé que ce sel double qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fondait à 117°, renfermât de l'eau. Nous lui attribuons la composition :

$$4\,C^3H^5(OH)^2(OAzO^2) + Ca(AzO^3)^2.$$

L'analyse a donné :

	Calculé	Trouvé
Ca	5,61 %	5,85- 5,72- 5,75 %
Az	11,79 »	11,75-11,62-11,80 »

La composition indiquée par Mikolajczak conduirait à :

Ca	6,75 %	Az	11,80 %

Comme pour les dinitrates, on peut envisager deux isomères mononitrés. L'étude ultérieure du produit dont nous venons de parler a montré qu'il résulte de la substitution d'un groupe NO^2 à un groupe OH dans le groupement alcoolique primaire, nous le désignerons donc par le terme α-mononitroglycérine. Par nitration de cet éther fusible à 58°, on obtient de la trinitroglycérine et les deux dinitroglycérines décrites précédemment. Nous avons effectué cette nitration de la façon suivante :

On dissout 20 grammes de mononitroglycérine pure recristallisée dans l'eau, dans 40 grammes d'acide azotique ($d = 1,52$) bien refroidi ; on dilue la dissolution avec de l'eau, on neutralise avec du carbonate de chaux et on extrait à l'éther. On reprend par l'eau chaude le résidu d'évaporation de la solution éthérée et la trinitroglycérine reste insoluble. Nous avons obtenu ainsi : 3,8 gr. de trinitroglycérine et 12,5 gr. de dinitrate dont 7,9 gr. de dinitroglycérine K et 4,6 gr. de dinitroglycérine F, caractérisées par leurs éthers benzoïques.

Ainsi que la Société Nobel. à Hambourg, nous l'a indiqué, et comme nous l'avons vérifié, on peut aussi préparer l'α-mononitroglycérine en chauffant quelque temps avec de l'eau la nitroglycide ; celle-ci se dissout peu à peu en se transformant.

Mikolajczak indique 1,536 comme poids spécifique de la mononitroglycérine cristallisée, nous avons trouvé 1,40.

De même que pour les dinitroglycérines, nous avons préparé quelques éthers mixtes mononitrés intéressants pour l'identification du produit.

L'éther diacétique est en cristaux fusibles à 18°-20°, il est insoluble dans l'eau, l'analyse a donné 6,26 % d'azote (théorie 6,33 %).

L'éther dibenzoïque obtenu en chauffant la mononitroglycérine avec du chlorure de benzoïle en solution pyridique est en aiguilles incolores fusibles à 68-69 ; l'analyse a donné 4,16 % d'azote (théorie 4,06 %).

L'éther diparanitrobenzoïque, préparé comme le précédent, est en cristaux blanc jaunâtre, difficilement solubles dans l'acétone et le chloroforme, et fusibles à 139° :

	Calculé	Observé
Az^2 (à l'état d'éther)	3,21 %	4,20 %
Az^2 (total)	9,66 »	9,72 »

Dans la préparation de ce produit, nous avons obtenu aussi un corps qui, malgré plusieurs recristallisations, ne présentait pas un point de fusion net. C'est probablement un mélange des deux éthers monoparanitrobenzoïques, il est facilement soluble dans l'alcool.

En évaporant et traitant par l'éther à plusieurs reprises les eaux mères du mononitrate α on obtient finalement un résidu qui, à côté de glycérine, de dinitroglycérine et de divers produits d'oxydation de la glycérine, était constitué par une autre mononitroglycérine.

Mononitroglycérine β

Pour l'isoler, on évaporait l'extrait éthéré de la masse cristalline, on obtenait ainsi une huile jaunâtre qu'on dissolvait dans beaucoup d'eau et qu'on agitait avec de l'éther pour éliminer la dinitroglycérine. On concentrait fortement dans le vide et extrayait alors la mononitroglycérine à l'éther. On renouvelait plusieurs fois ce traitement.

Séparé de l'éther, le liquide desséché renferme encore un peu de mononitrate α que l'on ne peut éliminer que par cristallisation.

Par notre procédé au kieselguhr, nous avons pu faire cristalliser la β-mononitroglycérine en fines paillettes qui, recristallisées plusieurs fois dans l'éther, puis dans l'eau, fondaient à 54°. Au surplus, le β-nitrate a des propriétés physiques très voisines de son isomère ; il bout comme lui à 155°-160° (sous 15 millimètres).

Il se différencie du nitrate α en ce qu'il ne forme pas de combinaison double avec le nitrate de chaux ; on peut employer cette propriété pour éliminer la α-mononitroglycérine de l'isomère β. L'éther dinitrobenzoïque sert aussi à les différencier. Préparé comme le composé isomère, il se présente en prismes jaunâtres, fusibles à 52°, difficilement solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le benzène et le chloroforme. L'analyse donna 9,73 et 9,54 % d'azote total. Tandis que la formule en nécessite 9,66 %.

Jusqu'ici, dans la quantité totale de mononitrate, nous n'avons trouvé que 3-4 % du dérivé β. Le fait d'avoir nitré avec de l'acide azotique ou du mélange sulfo-nitrique est sans influence sur cette proportion.

Les essais de nitration montrèrent que le β-mononitrate se transforme en trinitroglycérine plus facilement que le mononitrate α. En nitrant avec précaution le β-mononitrate, il ne fournit pas deux dinitroglycérines, mais une seule, la dinitroglycérine F.

On versa 3 grammes de β-mononitrate recristallisé dans l'éther dans 7,5 c. c. d'acide azotique à 20 % d'eau, puis on versa le produit dans de l'eau, il se sépara ainsi 0,6 gr. de trinitroglycérine (dans les mêmes conditions, il n'y a pas séparation d'huile avec le mononitrate α) ; après l'avoir éliminée on neutralisa avec du carbonate et, par extraction à l'éther on obtint 2,9 gr. de dinitroglycérine. On observa le même rendement dans plusieurs essais.

Après avoir été humidifié, le dinitrate fut refroidi et ensemencé avec des cristaux de dinitrate, mais il ne cristallisa point. La teneur en azote du produit sec fut trouvée égale à 15,25 % (théorie 15,38 %). La combinaison nitrobenzoïque était identique avec celle, fusible à 81°, de la dinitroglycérine.

Constitution des mononitrates et dinitrates de glycérine

Les expériences que nous venons de décrire permettent de fixer la position de ou des groupes AzO^2 dans les quatre combinaisons étudiées. Le fait que le mononitrate fusible à 58° s'obtient par action de l'eau sur la nitroglycide parle déjà pour la position α du groupe AzO^2 dans ce corps.

Mais une conclusion beaucoup plus évidente s'impose par l'introduction dans la molécule d'un second radical AzO^2 — si l'on ne fait que suivre le raisonnement indiqué par Kœrner dans son célèbre travail sur les dérivés du benzène.

Le mononitrate α traité par l'acide azotique peut fournir deux dinitroglycérines isomères, le mononitrate β une seule. Le dinitrate qui peut se former à partir des deux mononitrates doit renfermer les groupes AzO^2 dans deux positions voisines, celui qui ne peut se préparer qu'à partir de l'α-mononitroglycérine aux deux extrémités de la chaîne.

Le mononitrate fusible à 58° fournissant deux dinitroglycérines doit donc renfermer le groupe AzO^2 en position α (formule I), celui qui fond à 54° n'en fournissant qu'une renferme le groupe AzO^2 en position β (formule II). Le dinitrate qui ne donne pas d'hydrate cristallisé de forme à partir des deux mononitrates, il a donc la formule III. La dinitroglycérine K qu'on n'obtient qu'à partir du mononitrate α a la formule IV :

Formule I	Formule II	Formule III	Formule IV
$CH^2 - OAzO^2$	CH^2OH	CH^2OAzO^2	CH^2OAzO^2
|	|	|	|
$CHOH$	$CHOHzO^2$	$CHOAzO^2$	$CHOH$
|	|	|	|
CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2OAzO^2

Le tableau ci-dessous résume les propriétés de ces différents corps :

	Glycérine	Mononitrate	Dinitrate	Trinitrate
Densité à — 15°	1,27	1,40	1,47	1,60
Point de fusion	17°	α = 58° ; β = 54°	α = 26° ; β = liq.	Mod. lab. 2°,2 ; mod. stable 12°,2
Point d'ébullition sous 15 millim.	150-160°	155-160°	Environ 145°	160°
Solubilité dans l'eau à 15°	Miscible	70 %	7,7 %	0,16 %
Sensibilité au choc, poids de 2 kilog.	0	0	Sec : 7-10 cm. ; hyd. : 30 »	Moins de 4 centim.
Chaleur d'explosion	—	—	Sec : 1 250 calories	1 600 calories
» de combustion	4317 calories	α = 2812 cal.	α sec : 2 088 cal. ; β hyd. : 1 986 » ; β : 2 055 »	1 600 calories ; 1 570 »
Pouvoir gélatinisant	—	—	Bon	Bon
Hygroscopicité	80 %	50 %	11 %	0,2 %

Ces études présentent quelque intérêt au point de vue de l'addition de dinitroglycérine à la trinitroglycérine dans le but de réduire sa tendance à se congeler.

Mikolajczak a affirmé que du fait qu'elle résistait à un froid intense sans se congeler, en raison de sa sensibilité plus faible au choc et à la friction, la dinitroglycérine constituait un produit important pour les explosifs. Il la signale aussi comme moins sensible à l'élévation de température, brûlant, une fois enflammée, tranquillement et sans détonation. On voit que nos recherches infirment cette opinion.

La dinitroglycérine — d'après nos observations — qu'elle soit préparée à l'aide d'acide azotique ou de mélange sulfo-nitrique, qu'il s'agisse du mélange des deux isomères ou de chacun d'eux pris séparément, une fois desséchée présente la propriété de ne pas se solidifier aux températures hivernales ; mais, dans ces conditions, elle n'est pas beaucoup moins sensible au choc ni à l'élévation de température que la trinitroglycérine.

A l'air, les dinitrates attirent rapidement l'humidité. A l'état hydraté, les deux combinaisons ou leur mélange (constitué, en général, pour 70 % par de l'hydrate cristallisable) sont infiniment moins sensibles et moins dangereux. Mais à cet état le mélange ne présente aucune garantie contre la cristallisation au froid de l'hiver soit tel quel, soit à l'état de dynamite. Le dinitrate cristallisable constitue la majeure partie du produit quel que soit le procédé de nitration.

Il en résulte que tous les mélanges de dinitroglycérine bruts ou purifiés sont cristallisables après exposition à l'air. Nous avons observé que, si l'on empêche toute oxydation pendant la nitration, par exemple, par addition d'un peu d'urée, la dinitroglycérine brute cristallise, en règle générale, immédiatement.

Comme nous l'avons dit, à partir du mélange préparé selon les indications de Mikolajczak ou des autres méthodes, nous avons fabriqué de la dynamite qui se prend en masses solides aux basses températures. Le contact avec des cristaux de dinitrate provoque, même au-dessus de 0°, une cristallisation rapide et complète. Des essais spéciaux ont montré que de la dynamite préparée avec du dinitrate sec, attire très rapidement, par exposition à l'air, la quantité d'humidité qui lui est nécessaire pour devenir cristallisable. La dynamite gélatinée, la gélatine explosive, etc., au contact d'un cristal de dinitroglycérine K, deviennent, au-dessus de 0°, cristallines. A partir du point de contact ou de friction du cristal il se forme des fusées cristallines marchant vers l'intérieur et finalement toute la masse se prend en un bloc. Cet état subsiste après un long stage à la température ordinaire.

Nous ne pouvons donc confirmer l'opinion que l'emploi de dinitroglycérine dans les explosifs constitue une *garantie certaine* contre leur solidification. Dans certaines conditions ces explosifs pourront se solidifier plus facilement et à plus haute température que ceux à base de trinitroglycérine et se dégeler moins facilement.

Après avoir préparé ces nitrates à l'état pur et les avoir étudiés soigneusement nous croyons donc que celui qui reste toujours le plus avantageux pour l'industrie est la trinitroglycérine.

Sur le nitrate et l'acéto-nitrate de cellulose.

Par MM. **E. Berl** et **Watson-Smith.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1837, **1908.**)

On a effectué jusqu'ici la nitration de la cellulose avec de l'acide azotique, de l'acide azotique mélangé d'acide sulfurique et de l'anhydride azotique. Dans les meilleures conditions, la première méthode, quand on emploie de l'acide azotique anhydre, conduit à l'obtention de décanitrocellulose (rapporté à la molécule $C^{24}H^{40}O^{20}$). La raison en est que l'acide azotique n'agit pas seulement comme agent nitrant mais aussi comme agent oxydant et forme des acides saccharique, oxalique, etc., qui réduisent énergiquement la liqueur de Fehling. L'action du mélange acide azotique — acide sulfurique — eau fournit des celluloses fortement nitrées, stables, titrant 13,50 % d'azote, ce qui correspond à l'endécacellulose. Pour une durée d'action suffisante, le degré de nitration est fonction de la composition du mélange acide. D'après les recherches de Saposchnikoff (*Zeits f. phys. Chem.*, XLIX, 6, LI, 5, LII, 2, *Zeits. fur d. ges. Schiess-und Sprengstoffwesen*, I, 453), la composition des éthers nitriques formés ne dépend pas de la teneur absolue du mélange en acide azotique mais plutôt de son degré d'hydratation. L'addition d'acide sulfurique est donc efficace en ce qu'elle s'oppose à la dilution de l'acide azotique pendant la nitration. Elle paraît aussi faciliter la nitration soit par la formation intermédiaire d'éthers sulfuriques ou nitrosulfuriques, soit par réduction des propriétés oxydantes de l'acide azotique.

On peut expliquer le fait qu'on n'obtient pas la substitution des douze hydroxyles par douze groupes AzO^2, ce qui donnerait une teneur en azote de 14,14 %, par l'action saponifiante sur les éthers nitriques du mélange acide lui-même (Berl et Claye, *Zeits. f. d. ges. Schiess-und Sprengstoffwesen*, II, 403).

On peut arriver à des nitrocelluloses stables titrant 13,9 % d'azote par le procédé de Hoitsema (*Zeits. f. angew. Ch.*, II, 173) qui emploie l'anhydride azotique.

Il a paru intéressant d'expérimenter l'emploi d'anhydride acétique comme agent déshydratant pendant l'azotation ; on espérait en déduire des conclusions sur les processus d'azotation et d'acétylisation et obtenir des esters acéto-nitriques qui fourniraient des indications sur le nombre maximum d'hydroxyles typiques de la cellulose.

C'est Orton (*Proc. Chem. Soc.*, XVIII, 3) qui a le premier employé, dans ce but, l'anhydride acétique ; puis Schwalbe (*D. Chem. Ges. Ber.*, XXXV, 3301). Witt et Ultermann (*Ibid.*, XL, 370) l'ont suivi dans cette voie qu'a reprise Orton lui-même (*Ibid.*, XXXIX, 3901). Pictet et Genequand (*Ibid.*, XXXV, 2526) ont isolé du mélange d'acide azotique et d'acide ou d'anhydride acétique une fraction bouillant à 127°,7 sous 730 millimètres de pression ; ce produit correspond, d'après son analyse, à l'acide diacétylorthoazotique $(CH^3COO)^2 Az(OH)^3$ et ses inventeurs lui attribuent l'action nitrante, acétylante et oxydante du mélange des deux acides sur les produits organiques.

D'après nos observations, quand on fait agir sur la cellulose un mélange d'acide azotique et d'anhydride acétique, même avec addition d'acide acétique glacial, il ne se produit qu'une nitration mais pas acétylisation. L'action nitrante du mélange est d'autant plus énergique qu'il renferme plus d'anhydride acétique, car il agit, comme l'acide sulfurique, par son influence sur l'état d'hydratation de l'acide azotique. On peut arriver ainsi à des produits fortement nitrés (série n° 2) caractérisés par leur pouvoir brisant. Si la teneur en acide et anhydride ou anhydride acétique est faible, l'action éthérifiante est nulle (série n° 1, essais *b* et *a*, série n° 2, essai *a*). Tandis que le même acide azotique employé seul (acide à 86 % $d = 1{,}48$) donne des produits à 9 % d'azote. On peut expliquer ce fait en disant que, dans les mélanges trop riches en acide azotique, il se forme de l'acide nitroacétique qui ne réagit pas avec la cellulose. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que ces mélanges se décomposent en s'échauffant spontanément et en donnant une forte proportion de produits gazeux parmi lesquels on trouve de l'oxyde d'azote, de l'acide carbonique et du nitrométhane.

Le fait qu'il n'y a pas formation d'éthers acétiques par l'emploi du mélange d'acide azotique et d'anhydride acétique s'explique parce que l'acide azotique ne peut jouer le rôle de l'acide sulfurique ou de l'acide acétosulfurique (Stillich, *D. Chem. Ges. B.*, XXXVIII, 1241). La cause en est dans la stabilité des éthers nitriques de la cellulose vis-à-vis de l'anhydride acétique. Les éthers nitriques formés en premier lieu (leur vitesse de formation est, d'après Franchimont, plus grande que celle des éthers acétiques en présence d'acide sulfurique) ne peuvent être attaqués même par un excès d'anhydride acétique.

L'anhydride acétique n'agit, dans ce cas, que comme dissolvant et l'introduction de groupes acétyles dans la molécule de cellulose ne peut se faire que par production intermédiaire d'éthers sulfuriques. De ce qui précède on pouvait conclure que, en l'absence d'acide sulfurique, l'action sur la cellulose du nitrate d'acétyle de Pictet et Khotinsky (*C. R.*, CXLIV, 210) ne pouvait conduire qu'à l'obtention de produits nitrés et, en effet, c'est bien le cas (essai n° 3). D'autre part, on pouvait s'attendre à la formation d'éthers mixtes, acéto-nitriques, en mélangeant à de l'anhydride acétique le mélange $HAzO^3 + H^2SO^3 + H^2O$ servant à la nitration. Dans ce cas c'est la présence de l'acide sulfurique qui rend possible l'introduction de groupes acétyles et la composition du produit final est déterminée par les vitesses respectives des processus de nitration et d'acétylisation. Les éthers mixtes ainsi obtenus (série n° 4) ou acéto-nitrates de cellulose ont une teneur en azote d'autant plus élevée que la proportion d'anhydride acétique

dans le mélange acide était plus faible et inversement. Si la teneur en anhydride acétique devient trop élevée il n'y a plus d'action (essai *c*). Dans l'autre cas (essais *a* et *b*), les produits se rapprochent de la cellulose décasubstituée (Cf. Berl et Smith, *D. Chem. Ges. Ber.*, XL, 903).

Il est à remarquer que les nitrates de cellulose préparés avec très peu ou en l'absence d'acide sulfurique présentent une vitesse très faible de dissolution dans l'acide sulfurique.

Ce phénomène ne peut être attribué à la structure physique ; examinés au microscope ces produits présentent le même aspect que le coton, ils sont seulement un peu plus raides au toucher. Il faut donc l'expliquer par l'état chimique de ces dérivés de la cellulose ; formés en l'absence d'acide sulfurique ils proviendraient d'une molécule de cellulose moins dépolymérisée. La vitesse de dissolution dans l'acide sulfurique concentré des éthers de la cellulose dépend, en général, de leur structure, du développement superficiel du produit, de la grandeur moléculaire de la cellulose qui a servi à leur préparation et du nombre d'hydroxyles non substitués.

Partie expérimentale

Comme matière première nous nous sommes servi d'ouate purifiée et dégraissée bien desséchée à 100°. La préparation du mélange acide demande de l'attention. Si l'on mélange simplement de l'acide azotique ($d = 1{,}48$ soit 86 % $HAzO^3$ et 14 % H^2O) avec de l'anhydride acétique, il se produit une vive élévation de température qu'il faut réduire par un refroidissement énergique. D'après Pictet et Genequand, cet échauffement est provoqué par la formation de l'acide diacétylazotique. En ajoutant de l'acide acétique glacial on peut faire le mélange sans danger, sinon, surtout quand l'acide azotique renferme une petite quantité d'acide nitreux il se produit une réaction autocatalytique. L'acide azotique réagit sur l'anhydride acétique en libérant de nouvelles quantités d'acide nitreux, la température s'élève et la réaction prend rapidement un caractère explosif. Il se dégage de grandes quantités de gaz colorés en brun entraînant avec eux du nitrométhane. Il est probable qu'il se forme de l'acide nitroacétique peu stable, qui se transforme en acide carbonique et nitrométhane.

Nous avons aussi employé un mélange de 40,66 % H^2SO^4, 43,85 % $HAzO^3$ et 15,49 % H^2O additionné d'anhydride acétique ; cette addition doit se faire avec de grandes précautions. Les décompositions explosives se produisent dans ce cas avec beaucoup de violence ; il faut prendre garde que l'acide soit bien exempt d'oxydes d'azote et qu'il ne s'en forme pas pendant le mélange, ce qu'on obtient par une addition lente et un refroidissement énergique. Pendant la nitration même, il se produit toujours un peu d'acide nitreux qui colore le liquide en jaune clair, mais on n'a jamais observé qu'alors il provoque la décomposition du mélange nitrant.

Nous avons préparé le nitrate d'acétyle, suivant les indications de Pictet et Khötinsky en dissolvant de l'anhydride azotique pur dans de l'anhydride acétique et nous l'avons employé sans rectification ultérieure en raison du danger, dû à la décomposition de l'acide nitroacétique (qui peut se former par transposition moléculaire) que cette opération peut présenter.

On jetait peu à peu dans le mélange acide le coton sec, on laissait reposer 24-48 heures en flacons bouchés, puis on lavait soigneusement à l'eau froide de la façon habituelle et on séchait dans le dessiccateur jusqu'à poids constant. Les analyses étaient effectuées comme nous l'avons indiqué dans un autre mémoire (*D. Chem. Ges Ber.*, XL, 1163).

Série n° 1. — Action sur le coton de l'acide azotique et de l'anhydride acétique

On traitait le coton par dix fois son poids d'un mélange acide renfermant de l'anhydride acétique, de l'acide azotique ($d = 1{,}48$) et cinq gouttes d'acide sulfurique et on laissait réagir pendant 48 heures à la température ordinaire.

On ne pouvait distinguer la structure du produit *a*) de celle du coton, tandis que les produits moins nitrés *b*) et *c*) renfermaient des fibres cassantes comme 'hydrocellulose de Girard. Au microscope polarisant on constatait de grandes différences selon le degré de nitration. Par ce procédé nous avons pu, en choisissant un mélange convenable, nitrer la cellulose mais non l'acétyler.

TABLEAU I

A = anhydride acétique. S = acide azotique.

	Composition du mélange acide	Rapport moléculaire	Azote %	Acide acétique fixé	Calculé % pour	Examen microscopique	Solubilité dans H^2SO^4
a	50 A 10 S	3,5 A : 1 S	12,58	0,0	$C^{24}H^{30}O^{20}(OAzO^2)^{10}$ Az = 12,78	Structure non modifiée. Bleu sous le microscope polarisant.	Difficilement soluble sans carbonisation.
b	40 A 20 S	1,4 A : 1 S	0,56	0,0	—	Fibres aussi cassantes que l'hydrocellulose.	Rapidement soluble ; se carbonise.
c	30 A ; 30 S	0,75 A : 1 S	0,33	0,0	—	Comme *b*	Comme *b*

Série n° 2. — Action sur le coton d'un mélange d'acides azotique et acétique et d'anhydride acétique

Quand il y a excès d'acide azotique sur le mélange d'anhydride et d'acide acétique, on ne constate aucune action (*a*).

Le mélange employé pour l'essai *b*, qui ne donne qu'une très faible nitration, distille entre 125° et 130° sous 720 millimètres. Ce mélange correspond donc à l'acide diacétylazotique de Pictet et Genequand qui bout à 127°,7 sous 730 millimètres. On obtient, en réduisant la proportion d'acide azotique, des nitrocelluloses fortement nitrées et très brisantes.

TABLEAU II

A = anhydride acétique. E = acide acétique. S = acide azotique.

	Mélange acide employé pour 3 gr. de coton	Rapports moléculaires	Azote %	Acide acétique fixé %	Calculé pour	Solubilité et examen microscopique
a	40 gr. A 40 gr. E 60 gr. S	0,475 A : 0,82 E : 1 S	—	—	—	Comme le coton
b	40 gr. A 40 gr. E 40 gr. S	0,72 A : 1,24 E : 1 S	1,55	—	—	Comme *a*
c	40 gr. A 40 gr. E 30 gr. S	9,87 A : 1,49 E : 1 S	12,97	—	$C^{24}H^{29}O^{10}(OAzO^2)^{10}$ Ag = 12,78 %	Peu soluble dans l'acétone et dans H^2SO^4. Bleu d'acier au microscope polarisant.
d	45 gr. A 45 gr. E 20 gr. S	1,58 A : 2,67 E : 1 S	13,69	—	$C^{24}H^{29}O^9(OAzO^2)^{11}$ Az = 13,50 %	Comme *c*
e	45 gr. A 45 gr. E 15 gr. S	2,15 A : 3,7 E : 1 S	13,70	—		Comme *c*

Série n° 3. — Action sur le coton du nitrate d'acétyle de Pictet et Khotinsky

On laisse réagir du nitrate d'acétyle (préparé en mélangeant 20 grammes d'anhydride acétique et 15 grammes d'anhydride azotique) pendant 24 heures sur 1 gramme de coton. On évapore ensuite dans le vide le nitrate d'acétyle et on sèche jusqu'à poids constant sur de la potasse ; on a obtenu ainsi une nitrocellulose à 13,34 % d'azote, ne renfermant pas de groupe acétyle, ne se dissolvant qu'au bout de deux jours dans l'acide sulfurique concentré et présentant, au microscope polarisant, des fibres bleu d'acier.

Série n° 4. — Action sur le coton de l'anhydride acétique et du mélange sulfonitrique (40,66 % H^2SO^4, 43,85 % $HAzO^3$, 15,49 % H^2O).

Le coton traité par dix fois son poids de mélange reste insoluble après 24 heures d'action, mais la structure des fibres était déjà modifiée. Sous le microscope polarisant, les produits lavés et séchés présentaient le même aspect que ceux obtenus dans la série 1. Les éthers ainsi obtenus sont difficilement solubles dans la plupart des dissolvants, peu stables, surtout le produit *b*, même après un lavage soigné ils sentaient au bout de quelque temps l'acide azotique et l'acide acétique. Cette odeur est caractéristique pour ces éthers mixtes.

TABLEAU III

On employait 5 gr. de coton, M gr. de mélange sulfonttique et A gr. d'anhydride acétique.

	Mélange acide	Teneur du produit en		Calculé pour	Solubilité	Examen microscopique
		Azote %	Acide acétique %			
a	32 gr. M 8 gr. A	11,6	6,78	$C^{24}H^{30}O^{10}(OAzO^2)^3(OCOCH^3)$ Az = 11,05 % CH^3CO^2H = 5,47 »	Est peu soluble dans $CHCl^3$. Facilement soluble dans H^2SO^4 sans carbonisation.	Fibres peu attaquées. Bleu d'acier au microscope polarisant.
b	24 gr. M 16 gr. A	8,91	13,49	$C^{24}H^{31}O^3(OAzO^2)^3(OCOCH^3)^2$ Az = 9,00 % CH^3CO^2H = 11,47 »	Comme *a*	Fibres décomposées. Faibles couleurs d'interférences au microscope polarisant. Quelques fibres bleuâtres.
c	20 gr. M 20 gr. A	—	—	—	Comme le coton	Comme le coton

VARIA

Sur l'obtention des produits benzéniques

Par **M. E. Wilhelm**

(*Zeischrift für Chemische Apparatenkunde*, II, p. 3).

Les produits initiaux pour la préparation du benzène C^6H^6 sont le goudron et le gaz de houille qu'on obtient soit dans la fabrication du gaz d'éclairage, soit dans celle du coke. On traite le goudron de houille dans des installations industrielles spéciales pour en retirer ses composants principaux ; le benzène, le toluène et les xylènes qui constituent l'huile légère, l'eau ammoniacale, les huiles créosotées avec la naphtaline, l'huile à anthracène et le brai.

C'est d'un système de distillation très moderne que nous allons parler.

Il y a environ 25 ans on ne retirait le benzène que du goudron de houille qui en renferme environ 2 $^0/_0$. Depuis, on a découvert des procédés industriels applicables en grand permettant de l'extraire du gaz et actuellement la plus grande partie du benzène et de ses dérivés provient du gaz de houille des cokéries.

La puissance éclairante du gaz est due presqu'exclusivement aux produits benzéniques qu'il renferme ; en les éliminant on nuirait donc à la qualité du gaz, aussi cette extraction ne peut-elle être prise en considération dans les usines d'éclairage. Au contraire, dans certains endroits, on ajoute du benzène au gaz.

On désigne, d'une façon générale, sous le nom de dérivés du benzène, ses homologues supérieurs et on les prépare en même temps que le benzène lui-même. Les dérivés dont on a à s'occuper sont les suivants :

Le toluène, monométhylbenzène $C^6H^5CH^3$ qui bout à 111°.

Les xylènes, diméthylbenzène $C^6H^4(CH^3)^2$ bouillant vers 137°.

Le pseudocumène, triméthylbenzène $C^6H^3(CH^3)^3$ bouillant vers 170°.

Voici comment l'on classe nouvellement dans le commerce les produits benzéniques :

On distingue entre benzol brut du commerce, toluol, xylol, essence de naphte à 50 et 90 $^0/_0$, benzol purifié à 90 $^0/_0$, benzène pur et dérivés purifiés ou purs.

Les benzols à 50 et 90 $^0/_0$ sont des mélanges de benzène avec ses homologues en proportion telle qu'à la distillation, il passe jusqu'à 100°, 50 ou 90 volumes sur 100 volumes mis en œuvre.

Les homologues du benzène (toluène, xylène, etc.), peuvent de nouveau être séparés d'après leur point d'ébullition. Il est souvent plus avantageux de vendre ces derniers produits en mélange comme produit brut ; il est connu sous le nom de xyrol brut ou d'essence de naphte. La composition du mélange varie avec le désir du client. Depuis quelques temps on emploie les produits purifiés comme succédanés de l'essence de térébenthine et on les recherche beaucoup pour cet usage.

Le benzol purifié à 90 $^0/_0$ est un liquide limpide à odeur aromatique dont 90-93 $^0/_0$ en volume distillent jusqu'à 100°.

Le benzène presque chimiquement pur est le benzène pur ou benzol pour bleu, il sert à la préparation du nitrobenzène, de la résorcine, etc , il doit distiller dans l'intervalle de 1° et par refroidissement à 0° se prendre en une masse cristalline fusible à + 3°. Ce benzène est un liquide incolore et mobile. Le point d'ébullition du benzène absolument pur est à 80°5, sa densité est égale à 0,899 à 0° et à 0,8759 à 22°. Par agitation avec de l'acide sulfurique concentré le benzol purifié et le benzène pur ne donnent pas de coloration ou seulement une coloration très faible.

Par mélange avec l'eau il n'y a pas contraction : 100 parties d'eau dissolvent à 22°, 0,082 p. de benzène ; 100 parties de benzène dissolvent à 22°, 0,211 p. d'eau ; le volume de liquide obtenu est de 100-135 volumes.

La « Deutsche Benzol-Vereinigung » distingue essentiellement les types benzéniques inscrits dans le tableau ci-dessous :

Désignation	Point d'ébullition	Coloration
Benzol brut à 90 $^0/_0$	90-93 $^0/_0$ en volume jusqu'à 100°	—
» purifié à 90 $^0/_0$	90-93 » en volume jusqu'à 100°	Incolore
» » à 50 $^0/_0$	50 $^0/_0$ en volume jusqu'à 100°	»
» pur	90 » dans un intervalle de 0°,6 95 $^0/_0$ dans 0°,8	»
Toluène brut	90 $^0/_0$ entre 100° et 120°	—
» purifié	90 » entre 100° et 120°	Incolore
» pur	90 » dans un intervalle de 0°,6 95 $^0/_0$ dans 0°,8	»
Xylène brut	90 $^0/_0$ entre 120° et 150°	Incolore à jaunâtre
» purifié	90 » entre 120° et 150°	Incolore
» pur	90 » dans un intervalle de 3°,6 95 $^0/_0$ dans 4°,5	»
Essence de naphte brut	90 $^0/_0$ entre 150° et 180°	—
» de naphte purifiée I	Pas plus de 90 $^0/_0$ jusqu'à 160°	Incolore ou faiblement jaunâtre
» de naphte purifiée II	Pas plus de 90 $^0/_0$ jusqu'à 175°	—
Benzol lourd	Bouillant au-dessous de 200°	—

Le benzène est facilement volatil et forme avec l'air un mélange explosif qui, par inflammation, dégage une forte quantité de noir de fumée. Il faut donc prendre de grandes précautions pour sa préparation et son magasinage. Le benzène introduit dans l'organisme animal agit comme un poison. L'inhalation prolongée de vapeurs benzéniques provoque d'abord une augmentation de l'activité du cœur, puis un abattement général, une transpiration abondante, la perte de connaissance et la mort

Le benzène et ses homologues sont le point de départ d'innombrables matières colorantes, aussi ont-ils une importance commerciale considérable. Ils sont aussi employés comme dissolvants et à des buts spéciaux tels que la carburation du gaz à l'eau, etc.

On a fait anssi récemment des essais pour l'utilisation en grand du benzène aux moteurs à explosion et l'on peut s'attendre à voir s'ouvrir de ce côté un champ nouveau d'application des produits dont nous parlons.

Le gaz de houille peut renfermer une proportion de produits benzéniques 15 à 20 fois supérieure à celle que contient le goudron formé à partir de la même quantité de houille. On peut donc s'attendre à ce que son extraction soit rémunératrice

L'essor considérable pris par l'industrie des matières colorantes au cours de ces dernières années, essor qui semble se continuer — témoin la fabrication synthétique de l'indigo — a fait qu'un grand nombre de fabriques se sont créées pour retirer le benzène du gaz des cokeries. Cela a eu lieu surtout en Allemagne, de sorte que l'industrie allemande n'est plus tributaire comme autrefois des producteurs anglais de benzine.

D'autre part, les techniciens se sont préoccupés, avec plus ou moins de succès, d'établir des installations industrielles convenables.

En étudiant les divers systèmes de préparation du benzène, j'ai eu l'occasion de visiter l'usine la plus importante du monde à l'heure actuelle.

Cette usine, alors en construction, a été établie à Gelsenkirchen, sur les plans de l'ingénieur A.Gasser, le spécialiste bien connu.

J'ai pu me convaincre que cette installation est au plus haut point bien comprise et complète.

Les autres usines établies sur les plans de M. Gasser donnent une idée analogue. aussi ai-je pris pour base de la description qui va suivre le système de M. Gasser comme le plus rationnel et le plus complet.

M. Gasser est le premier constructeur qui ait installé des fabriques de benzol à marche continue

Par fabrique de benzol à marche continue, il faut entendre une installation qui peut livrer d'une façon ininterrompue du benzol à 50 et à 90 % et des dérivés, de sorte qu'elle représente une triple fabrication. Une usine dont la fabrication est alternée, charge ses appareils rectificateurs avec une quantité déterminée d'un mélange à séparer le plus exactement possible en ses composants. Les appareils à marche continue reçoivent sans interruption le mélange à rectifier et fournissent sans interruption tous ses composants. Pour les liquides composés, par exemple de deux constituants, le système Gasser permet, comme l'expérience l'a démontré, de les obtenir isolément aussi complètement et aussi avantageusement que les appareils rectificateurs périodiques

Le benzol et ses dérivés sont extraits du gaz de houille au moyen de ce que l'on nomme « l'huile à laver le benzol ». On emploie volontiers à cet effet un mélange en parties égales d'huiles à créosote et à anthracène qui doit avoir un point d'ébullition déterminé. De plus, l'huile créosotée ne doit pas renfermer plus de 2 % de naphtaline et l'huile à anthracène être aussi exempte que possible de cet hydrocarbure, il ne doit pas s'en déposer de quantité sensible par refroidissement à 4° au-dessous de zéro ; ce sont surtout les huiles d'hiver, préparées et emmagasinées au froid, qui répondent à ces conditions.

On fait d'abord refroidir dans un réfrigérant à eau ruisselante l'huile à laver le benzol jusqu'à 18°-20° et on l'envoie dans des réservoirs surélevés d'où elle s'écoule dans les laveurs à benzol.

Pour laver le benzol, on employait autrefois plus souvent qu'aujourd'hui de grands appareils constitués par des colonnes de 2 à 3 mètres de diamètre qui étaient basées sur le principe des laveurs à cloche pour l'ammoniaque. Un laveur de ce genre est constitué par six ou sept anneaux superposés. Entre les anneaux sont des plateaux munis de tubes de trop-plein, et pour le passage du gaz, de canaux recouverts de chapes dentelées Le gaz est introduit par le bas de l'appareil. l'huile à laver par le haut. En coulant celle-ci recouvre les plateaux jusqu'aux trop-plein, recouvrant les chapes dentelées et est ainsi traversée par le gaz envoyé en sens inverse. On obtient ainsi un contact intime.

L'huile à laver possède la propriété d'absorber les vapeurs de benzol que renferme le gaz. En passant dans un ou plusieurs laveurs successifs elle s'enrichit de plus en plus en benzol, de sorte qu'à sa sortie on en peut extraire ce produit par distillation. Le fonctionnement des laveurs à colonne est bon. Néanmoins ils nécessitent une dépense de force assez considérable, car il faut comprimer le gaz à travers une hauteur sensible de liquide. Pour éviter cet emploi de force qui augmente le prix de revient on a substitué aux laveurs à colonne ce que l'on appelle les laveurs à claies

Les laveurs à claies sont des récipients cylindriques en fer forgé de 2 1/2 à 3 mètres de diamètre et de 10 à 17 mètres de hauteur qui sont garnis intérieurement de clayonnages en bois. Sur chaque appareil est installé un récipient régularisateur pour l'huile, dans lequel celle-ci est envoyée par une pompe. De ce récipient part une canalisation aboutissant à l'intérieur du laveur. Il est préférable d'employer un des dispositifs connus pour répartir également le liquide sur toute la section du laveur. Ils permettent aussi de régulariser, de la façon la plus convenable le débit de l'huile. Un escalier où un ascenseur donne accès à cette partie de l'appareillage.

L'intérieur du laveur est, comme nous l'avons dit, garni de claies en bois qu'on superpose en les croisant. Les claies patentées de la « Zschakesche Maschinenfabrik », à Kaiserlautern, et ses dispositifs de répartition du liquide ont acquis, au cours de ses dernières années, une réputation méritée Ces claies offrent une très grande surface utile d'absorption, aussi le gaz cède-t-il facilement son benzène si les claies sont normalement et régulièrement arrosées d'huile. Leur partie inférieure est dentée de

sorte que, au lieu de s'écouler en filet à partir d'un point quelconque, l'huile tombe en gouttes de chaque dent d'une claie sur la claie sous-jacente.

L'huile qui a traversé un laveur s'en écoule par un siphon dans un réservoir d'où elle est envoyée à un autre laveur ; l'installation peut comprendre jusqu'à quatre laveurs ainsi parcourus successivement. Si la marche est normale, les produits benzéniques du gaz sont extraits de cette façon à quelque pour cent près et l'on obtient une huile qui en renferme 2 $^0/_0$.

Pour le transport dans l'usine de l'huile et des produits benzéniques, on se sert avec avantage des pompes à vapeur Duplex, où de pompes murales actionnées par courroie. Parmi ces dernières nous signalerons celles de la « Maschinen und Armaturenfabrik vormals H. Breuer et C° », à Hoechst, qui se distinguent par leur construction robuste et leur aspect plaisant.

Au sortir du dernier laveur, l'huile enrichie eu produits benzéniques s'écoule dans un récipient d'où elle est envoyée à un réservoir supérieur.

Pour récupérer rationnellement et totalement les produits benzéniques absorbés par l'huile de lavage, il est nécessaire de chauffer cette huile, avant la distillation, à une température de 110°-125°. C'est un mauvais procédé que celui des anciens systèmes, consistant à employer à cet effet de la vapeur d'eau, il est beaucoup plus avantageux d'utiliser, dans une certaine mesure, la chaleur des produits de la distillation pour échauffer l'huile riche froide, de sorte que ceux là se refroidissent tandis que celle-là se réchauffe.

Le Dr Gasser a attaché beaucoup d'importance à ce point et obtenu ainsi une économie notable de vapeur. Dans son échangeur, l'huile à laver est amenée à 80° par la chaleur des produits de la distillation.

Je signalerai immédiatement que ces produits sont ensuite refroidis jusqu'à 18-20° dans des serpentins autour desquels circule de l'eau ou par des réfrigérants à ruissellement. L'huile distillée retourne aux laveurs. La capacité absorbante de l'huile froide est beaucoup plus grande que celle de l'huile chaude, aussi attache-t-on beaucoup d'importance à une bonne réfrigération. L'huile à laver circule ainsi continuellement des laveurs aux appareils à distiller où elle cède les produits benzéniques qu'elle a absorbés, traverse les réfrigérants et revient aux laveurs.

Quand la capacité d'absorption de l'huile à laver diminue, en raison du fait qu'elle s'est chargée des produits goudronneux du gaz, on la renouvelle. On peut, par distillation, restituer à l'huile ses propriétés. Mais en général on préfère l'envoyer dans les fosses à goudron auquel elle se mélange et la remplacer par de l'huile fraîche.

L'huile à laver, échauffée comme nous l'avons indiqué, jusqu'à 80°, est portée à 110-125° et s'écoule dans les colonnes à distiller ; c'est là qu'on en extrait le benzol par distillation directe à la vapeur. Les vapeurs de benzène mélangées d'eau traversent le déphlegmateur de la colonne à distiller où se séparent les produits à point d'ébullition plus élevés qu'elles entraînent et arrivent, après avoir traversé un réfrigérant à air, dans un condenseur double. De celui-ci s'écoule un mélange de benzol et de vapeur qui se sépare dans un appareil spécial. L'eau obtenue étant ammoniacale, il est bon de la diriger dans les fosses à ammoniaque.

L'analyseur du Dr Gasser est un appareil précieux qui permet de régler la composition du produit qu'on veut obtenir et qui n'a pas fait ses preuves seulement dans les fabriques du benzol mais aussi dans celles du benzine où la séparation des produits est plus difficile à obtenir.

Le produit obtenu dans la distillation que nous venons de décrire constitue le benzol brut à 50 $^0/_0$; il s'écoule directement des séparateurs dans l'alambic pour la préparation du benzol du commerce à 90 $^0/_0$. Les alambics du Dr Glasser sent compris de telle sorte que le benzol à 50 $^0/_0$ y arrive continuellement, que le benzol à 90 $^0/_0$ en distille continuellement et que les produits à point d'ébullition plus élevé s'en écoulent continuellement dans un alambic inférieur où l'on fabrique des dérivés du benzol au titre que l'on désire et d'une façon continue.

Les vapeur du benzol ou de ses dérivés sont dirigées au sortir des alambics dans des colonnes à déphlegmer où elles séparent de la faible proportion des produits à point d'ébullition plus élevé qu'elles entraînent. De là elles passent dans les condenseurs, puis dans les séparateurs où s'élimine le résidu d'eau entraînée. Les divers produits (benzol à 90 $^0/_0$, toluol, xylol et huile de naphte) se rassemblent dans des réservoirs séparés.

Dans les alambics pour dérivés du benzol se séparent peu à peu des résidus qu'on dirige dans les cristallisoirs. Ces résidus sont constitués essentiellement par de la naphtaline et de l'huile à laver. La naphtaline est séparée par cristallisation et l'huile retourne aux réservoirs à huile à laver.

Avec le système Gasser on obtient donc, d'une façon ininterrompue, du benzol brut du commerce et des dérivés à 50-90 $^0/_0$ qui peuvent être vendus tels quels ou purifiés.

Il est absolument à recommander d'isoler thermiquement le mieux possible les alambics et les colonnes à déphlegmer. Ceux-là à cause de la perte directe de chaleur, celles-là pour que la déphlegmation s'opère dans de bonnes conditions.

Signalons qu'une colonne où la température moyenne est de 90° perd par rayonnement 950 calories par mètre carré et par heure Pour une colonne de 1 mètre de diamètre et de 3 mètres de haut, cela représente une dépense de vapeur de 15 kilogrammes. On voit que le coût de l'isolation est bien vite récupéré.

Si, à partir du benzol brut du commerce à 90 $^0/_0$, on peut obtenir du benzol purifié à 90 $^0/_0$, il faut faire intervenir une purification chimique et une rectification. C'est ce que l'on fait dans les installations de purification du benzol.

La purification chimique a pour but d'éliminer l'eau, les acides, les bases et les produits qui troublent ou colorent le benzol et qu'on n'en peut pas séparer par distillation. Pour cette opération, on emploie des récipients en fonte résistant aux acides, à fond conique, à agitateurs et à couvercles fermant à vis. On peut aussi se servir de récipients de fer doublés de plomb, mais ils présentent certains inconvénients pratiques qui font que leur usage ne s'est pas répandu.

Les agitateurs intérieurs traversent le couvercle par un palier et sont actionnés par une transmission.

On remplit l'appareil avec une certaine quantité de benzol brut et on laisse poser pour que l'eau se rassemble au fond et qu'on la puisse soutirer ; puis on ajoute de l'acide sulfurique ayant déjà servi à une opération précédente et l'on met en marche l'agitateur pendant 30 à 40 minutes. L'acide sulfurique fixe les bases, telles que la pyridine, la picoline, etc., qui souillent le benzol et décomposent les phénols sans exercer d'action sensible sur le benzène lui-même ; ce n'est, en effet, qu'aux températures plus élevées qu'il se forme des acides sulfoniques.

Quand on cesse l'agitation, l'acide sulfurique se rassemble dans le fond conique. Il est soutiré et envoyé dans un bac spécial, c'est alors un liquide épais et goudronneux qu'on traite d'une façon spéciale pour pouvoir l'employer dans les fabriques de sulfate d'ammoniaque. Le benzol brut à 90 °/₀ est légèrement jaune, par l'action de l'acide sulfurique sur certains de ses composants, il vire au violet ou au brun rouge, cette coloration disparaît en cours de la purification et fait place à un trouble léger, laiteux ou jaunâtre.

A ce premier lavage en succède un second, mais avec de l'acide non encore employé. Au bout de trois quarts d'heure à une heure, on laisse l'acide se déposer et on l'envoie dans un réservoir comme acide de premier lavage ; de sorte que tout l'acide qui passe dans une fabrique de benzol a été utilisé au moins pour deux lavages.

Après le second lavage, on examine si la purification sulfurique a été suffisante, ce qui est le cas général, sinon on procède à un troisième et même à un quatrième lavage.

On envoie alors le benzol dans un second agitateur et on le lave à l'eau. Les poids spécifiques du benzol et de l'eau étant assez voisins, si ce lavage n'est pas bien fait, on obtient une émulsion qui ne se sépare en deux couches que par un long repos Les agitateurs du Dr Gasser sont munis d'un dispositif spécial de lavage qui empêche la formation de cette émulsion et qui permet une séparation très rapide de l'eau et du benzol.

L'eau provenant de ce lavage est envoyée à l'égout de l'usine après avoir traversé un séparateur où se rassemble encore du benzol qui a passé avec l'eau soit par inadvertance des employés, soit pour toute autre raison.

Les robinets de vidange des appareils sont en fonte, en plomb durci ou en grès, mais tous, après un certain temps de fonctionnement, cessent d'être étanches et deviennent inutilisables. Parmi les perfectionnements récents, on peut recommander un robinet en grès entouré de fonte de la « Maschinen und Armaturenfabrik vorm. H. Breuer und C° », à Hœchst. Ce robinet breveté est protégé contre les chocs extérieurs par son armature en fonte. Celle-ci est protégée contre un excès accidentel d'acide par un dispositif de trop plein spécial.

Au lavage à l'eau succède un lavage à la soude pour éliminer les traces résiduaires de produits acides.

Si l'on veut récupérer les phénols du benzol, c'est le lavage à la soude qui précède le lavage à l'acide.

Pour purifier du benzol brut à 90 °/₀, il faut, suivant la composition du produit, employer jusqu'à 10 °/₀ d'acide sulfurique à 66°. Cette purification chimique a naturellement pour résultat une perte de poids du benzol brut ; cette perte varie entre 7 et 12 °/₀.

Pour purifier les dérivés du benzol, il faut employer de même des lavages successifs à l'acide, à l'eau et à la soude et ensuite fractionner le produit. Néanmoins, la dépense en produits chimiques et la perte à la purification sont beaucoup plus élevées pour les dérivés du benzol que pour le benzol lui-même. De la sorte, il est souvent préférable de vendre ces produits bruts

Le lavage à la soude est suivi d'un double lavage à l'eau. La purification chimique est alors terminée ; il reste à fractionner le benzol.

Les alambics servant à cette distillation sont munis de colonnes à déphlegmer de grandeur proportionnée à leur débit, de manomètre, de thermomètre, de soupape de sûreté, de dispositif de remplissage et de trou d'homme.

Si l'alambic doit servir aussi à la rectification du toluol, du xylol et de l'huile de naphte, il faut installer dans son fond un chauffage à la vapeur. Pour distiller les homologues supérieurs, on emploie de la vapeur à 10 kilogrammes. Dans le cas du xylol, on constate ce fait curieux que, quelle que soit la vitesse de la distillation, le mélange des vapeurs d'eau et de xylol est de composition sensiblement constante.

Les vapeurs, au sortir des colonnes, traversent des réfrigérants à air, des analyseurs, des condenseurs et des séparateurs. Le produit condensé s'écoule dans un réservoir à compartiments dans lesquels se rassemblent séparément le benzol, le toluol, le xylol et les produits intermédiaires.

On laisse écouler, comme nous l'avons indiqué, dans des cristallisoirs, les produits qui se rassemblent dans l'alambic au bout d'une série de distillation, à moins qu'on ne les veuille affecter à un usage spécial.

Dans le réservoir, on obtient un liquide limpide, incolore, à odeur aromatique, alors que le produit brut était jaunâtre et d'odeur désagréable. En général, on cherche à obtenir un benzol dont les 90-93 °/₀ passent au-dessous de 100°, à la distillation. Naturellement, on peut aussi, si on le désire, obtenir du benzène pur.

Les divers compartiments du réservoir sont évacués au fur et à mesure des besoins dans d'autres réservoirs spéciaux. C'est de ces derniers qu'on les transvase au moyen de pompes dans les wagons-citernes.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 19 octobre. — M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente à l'Académie la sixième partie des *Souvenirs de marine*, de l'amiral PARIS.

— Sur la silice précipitée. Note de M. LE CHATELIER.

Il résulte de cette note que de la silice précipitée, chauffée à 320°, a conservé exactement la même apparence et la même consistance qu'avant le chauffage. Pour expliquer ce phénomène, une seule hypothèse plausible peut être admise, c'est que la silice ne forme pas d'hydrates, mais existe toujours à l'état anhydre. Il y a, d'ailleurs, d'autres acides, comme l'acide chromique qui ne donne pas d'hydrate en présence de l'eau. La silice précipitée serait dans un état d'extrême division et possèderait toutes les propriétés habituelles des corps très ténus. L'existence dans les gelées de silice d'une matière aussi dure que la silice anhydre devait pouvoir être mise en évidence en employant cette pâte pour le polissage des corps durs ; l'expérience a confirmé cette prévision.

— Influence du chauffage des urines sur la toxicité urinaire. Note de MM. Ch. BOUCHARD, BALTHAZARD et Jean CAMUS.

Il existerait dans l'urine des substances toxiques que détruit l'action de la chaleur à 57°, ou qui du moins sont rendues inactives après ce chauffage. Il est même remarquable de constater combien est régulière la diminution de la toxicité consécutive au chauffage, elle a oscillé entre 29,1 et 32 °/₀ de la toxicité initiale.

— Sur l'action de l'anneau de Saturne. Note de M. STROOBANT.

— Sur le spectre de la Comète C 1908 (Morehouse). Note de MM. DE LA BAUME PLUVINEL et F. BALDET.

Ce qui frappe surtout dans le spectre de la Comète de Morehouse c'est l'absence des raies du spectre des hydrocarbures. Cette comète semble donc faire exception à la règle générale, car on sait que les spectres cométaires présentent toujours les bandes des hydrocarbures. Si le spectre des hydrocarbures manque, celui du cyanogène est au complet. On trouve dans la Comète de Morehouse, ainsi que dans les deux autres comètes étudiées, une radiation qui a pour longueur d'onde 397. La nature de cette radiation est inconnue.

— Sur quelques propriétés des surfaces courbes. Note de M. A. DEMOULIN.

— Les ondes dirigées en télégraphie sans fil. Note de M. A. BLONDEL.

— Industrie de la soude électrolytique. Théorie du procédé à cloche. Note de M. André BROCHET.

Parmi les méthodes employées pour la fabrication de la soude électrolytique, la plus récente consiste à faire arriver dans le voisinage de l'anode une solution salée qui sort de l'appareil après s'être chargée de soude à la cathode. La soude libérée prend part à l'électrolyse ; les premiers ions OH' forment ainsi une *couche limite* qui tend à se diriger vers l'anode : *Si la vitesse du liquide est égale ou supérieure à celle des ions* OH' *le rendement est théorique*. Pratiquement, pour empêcher le chlore de réagir sur l'alcali, on emploie le procédé *à la cloche*. Le compartiment anodique a la *forme d'une cloche* renfermant l'anode, les cathodes sont à l'extérieur, et un certain nombre de ces cloches sont réunies dans un récipient commun. L'étude des conditions de fonctionnement d'un tel procédé pour obtenir un rendement maximum conduit aux conclusions suivantes :

La vitesse de l'ion OH', et par conséquent celle du liquide, au cas où la couche limite reste stationnaire, est donc fonction de la mobilité de l'ion OH', de la densité du courant auxquelles elle est proportionnelle et de la conductivité du liquide à laquelle elle est inversement proportionnelle.

La concentration équivalente du liquide qui s'écoule de l'appareil lorsque la couche limite reste stationnaire est fonction uniquement de la conductivité de l'électrolyte à laquelle elle est proportionnelle et de la mobilité de l'ion OH' à laquelle elle est inversement proportionnelle Elle est indépendante de la densité du courant et de la nature de l'alcali. L'action de la température est la même sur la conductibilité équivalente, la conductivité et la mobilité.

— Nouvelle méthode d'attaque des ferro alliages et en particulier des ferrosilicium. Note de M. NICOLARDOT.

Cette méthode est basée sur l'action du chlorure de soufre sur le ferrosilicium. On opère de la façon suivante. Dans un ballon à fond rond de 250 centimètres cubes bien sec, on introduit 0,50 gr. de ferrosilicium grossièrement pulvérisé : le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc, paraffiné ou non, traversé par un tube en verre muni d'un robinet, la partie inférieure du tube dépasse de quelques millimètres le bouchon et est terminée en sifflet pour assurer l'écoulement complet du chlorure de soufre. Au-dessus du robinet, le tube est formé de deux cylindres de diamètre différent, la partie la plus étroite d'une contenance de 4 centimètres cubes est graduée par demi-centimètres cubes ; la partie la plus large a un diamètre et une hauteur suffisante pour introduire facilement un bouchon. Quand l'appareil est ainsi monté, on y fait le vide jusqu'à 20 millimètres de mercure et l'on ferme le robinet. On verse 2 centimètres cubes de chlorure de soufre qu'on introduit avec précaution sans laisser entrer de l'air.

L'excès de chlorure de soufre est enlevé. On chauffe, et dès que l'attaque commence on cesse de chauffer. Après le refroidissement, le chlorure de soufre en excès se condense et, en plongeant la partie inférieure du ballon dans l'eau froide, on rend le contact plus intime. En chauffant une seconde fois l'attaque est terminée.

Dès que l'appareil est refroidi, on introduit quelques gouttes d'ammoniaque avec précaution, car la réaction est très vive quand il y a un excès de chlorure de soufre ; puis en assez grande quantité. On continue ensuite à remplir le ballon au fur et à mesure qu'il se refroidit avec de l'eau pure.

Quand l'opération est bien menée, le ballon est presque totalement rempli, pas une seule trace de chlorure de silicium n'a pu s'échapper. En retournant le ballon, le robinet étant toujours fermé, on

assure la décomposition totale du chlorure de silicium. On n'a plus qu'à recueillir la silice que l'on lave et pèse.

— Transposition phénylique. Migration du groupe naphtyle chez les iodhydrines de la série du naphtalène. Note de MM. Tiffeneau et Daudel.

— Chez les dérivés naphtaléniques, la *migration phénylique* s'effectue exactement dans le même sens que chez les autres composés aromatiques ; on remarque les mêmes transpositions :

$$Ar - CHOH - C(HI) - CH^3 \longrightarrow CHO - CH(Ar) - CH^3$$

$$Ar - COH(CH^3) - CH(HI) \longrightarrow CH^3 - CO - CH^2Ar$$

Par analogie avec ce qui se passe pour le styrolène, il faut admettre qu'avec le naphtyléthylène, la réaction s'accompagne également d'une migration du naphtyle.

$$C^{10}H^7 - CHOH - CH(HI) \longrightarrow CHO - CH^2 - C^{10}H^7$$

Toutefois, il convient de remarquer que tandis que HgO seul ne parvient pas à réaliser la transformation de l'iodhydrine dérivée du styrolène en phénylacétaldéhyde, la transformation analogue est possible avec l'iodhydrine dérivée du naphtyléthylène ; même observation avait déjà été faite pour le *p*-méthoxystyrolène.

— Sur une modification de la préparation de la monométhylamine par l'acétamide bromée. Note de M. Maurice François.

On opère de la façon suivante : On place dans un flacon de 1 litre à large goulot 59 grammes d'acétamide et 180 grammes de brome ; lorsque l'acétamide s'est complètement dissoute dans le brome, on ajoute 400 centimètres cubes d'eau et l'on ferme au moyen d'un bouchon à deux trous, dont l'un porte un tube droit de 15 millimètres de diamètre environ, long de 10 centimètres fermé à la partie supérieure par un petit bouchon ; l'autre, un tube abducteur destiné à conduire le gaz carbonique dégagé et le brome qu'il entraîne dans une solution de soude qui les absorbe. Soulevant le petit bouchon, on introduit par le tube droit 5 grammes environ de blanc de Meudon en fragments. On renouvelle l'addition lorsque l'effervescence est calmée. Finalement, bien que le carbonate de chaux soit en grand excès l'effervescence cesse, on filtre au papier et l'on obtient un liquide rouge clair répondant aux mêmes usages que la solution d'acétamide bromée de Hofmann. Lorsqu'on n'emploie que 200 centimètres cubes d'eau, la liqueur dépose des cristaux rouges. La liqueur rouge est versée en filet sur 600 centimètres cubes de lessive de soude ordinaire bien froide, constamment agitée avec une baguette de verre. Le liquide devient blanc et rendu trouble et épais par la précipitation de la chaux. Ce mélange doit être employé aussitôt *pour préparer la monométhylamine, qui est entraînée en même temps que* l'ammoniaque formée par un courant de vapeur d'eau, puis le liquide est distillé et débarrassé d'ammoniaque au moyen de l'oxyde jaune de mercure. Le rendement au monométhylamine est de 72 % du rendement théorique.

— Etat des matières colorantes en solution. Note de MM. Pelet, Jolivet et A. Wild.

— Les matières existent à l'état dissocié, quelques-unes affectent en même temps l'état colloïdal. L'addition d'électrolytes par l'action des ions de signes contraires, favorisera le passage de la solution colloïdale à l'état de fausse solution. Les matières colorantes en solution et dissociées forment des ions de dimensions inégales ; l'un, l'ion inorganique Cl, K, Na, etc., est toujours petit relativement à l'ion organique très gros (poids moléculaire de matières colorantes = 300). Ces ions disparates, si l'on tient compte des règles de l'électrisation de contact de J. Perrin, doivent nécessairement jouer un rôle en teinture.

Ces propriétés paraissent être les caractères distinctifs des solutions de colorants ; ces dernières constitueraient en quelque sorte les termes de passage entre les solutions salines ordinaires et les solutions colloïdales.

Cultures saprophytiques de Cuscuta monogyna. Note de M. Harin Molliard.

— Les *Scamone* du nord-ouest de Madagascar. Note de MM. Henri Jumelle et Perrier de la Basthie.

— L'assimilation pigmentaire chez les Actinies. Note de M. Georges Bohn.

— Le substratum chromatique héréditaire et les combinaisons nucléaires dans les croisements chez les amphibiens. Note de M. E. Bataillon.

— Gradation et perfectionnement de l'instinct chez les guêpes solitaires de l'Afrique du genre *synagris*. Note de M. E. Roubaud.

— Sur l'affection connue sous le nom de *Botryomycose* et son parasite. Note de MM. Gustave Bureau et Alphonse Labbé.

La botryomycose n'est pas une mycose, mais une amœbiose, son parasite est une amibe.

— Protonéphridie des Salmacines et Filogranes adultes (Annelides Polychète). Note de M. A. Malaquin.

— Les genres actuels de la famille des Bradypodédés. Note de M. A. Menegaux.

— Nouvelles recherches sur la radioactivité des sources goitrigènes. Note de M. Répin.

Les eaux goitrigènes des Alpes présentent constamment une radioactivité notable et cette radioactivité est attribuable, au moins en grande part, au radiothorium.

— Sur l'influence accélératrice de la magnésie dans la transformation du saccharose. Note de M. J. Tribot.

— La présure des crustacées décapodes. Note de M. C. Gerber.

La présure des Crustacées décapodes se distingue des autres présures animales connues par sa résistance à la chaleur et l'action particulière des acides. Elle se rapproche des présures végétales et obéit beaucoup mieux que les autres présures étudiées jusqu'ici aux lois des actions diastasiques. Elle constitue donc un matériel de choix pour l'étude des actions présurantes.

— Détermination numérique de l'excrétion urinaire de l'azote sous diverses formes chez l'homme normal. Note de M. L. C. Maillard.

Voici les résultats indiquant la composition moyenne en 24 heures des sujets étudiés :

Volume	1810 cm.	Part d'AzH^3 pour 100 d'azote total	5,73
Acidité (en hydrogène)	0,045 gr.	» de l'ure » »	81,29
Ammoniaque (AzH^3)	1,11	» des purines » »	1,65
Urée	27,64	» de l'acide urique »	1,43
Acide urique	0,68	» des bases purines »	0,22
Purines baziques (en xanthène)	0,10	» des silico tungstates »	0,57
Azote total	15,8	Fraction déterminée pour 100 de Az	11,15
Azote ammoniacal	0,91	Fraction indéterminée pour 100 de Az	11,15
« d'urée	12,90	Acide phosphorique en P^2O^5	2,19
» purique total (noyau)	0,262	P. des phosphates	0,92
» d'acide urique	0,227	Rapport atomique P à Az	$\frac{1}{37,0}$
» des bases puriques(noyau)	0,035		
» précipitable par l'acide silicotungstique	0,090		

— Action des produits de la réaction sur le dédoublement de graisses par le suc pancréatique. Note de Mlle L. Kalaboukoff et de M. Emile Terroine.

— De la tonalité du son de percussion. Note de M. Gabriel Arthaud.

— Sur l'existence d'une nouvelle fenêtre de terrains prépyrénéens au milieu des nappes nord-pyrénéennes, aux environs d'Arbas (Haute-Garonne). Note de M. Léon Bertrand.

— Perturbation sismique du 13 octobre 1908. Note de M. Alfred Angot.

— Sur l'érosion des grés de Fontainebleau. Note de M. E.-A. Martel.

— Sur la présence des genres *Salvinia*, Mich. *Nymphœa* Tourn. et *Pontederia* Linn. dans les argiles spornaciennes du Montois. Note de M. P.-H. Fritel.

Séance du 26 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie des *Observations faites au cercle méridien en* 1907, *à l'Observatoire d'Abbadia*, par MM. Verschaffel, Lahourcade, Sorreguieta, Beigbeder, Dupouy, publiées par l'abbé Verschaffel, directeur de l'Observatoire.

— M. Deslandres présente un nouveau tome des *Mémoires relatifs à la physique* publié par MM. Abraham et P. Langevin aux frais de la Société de Physique. Ce tome est consacré à l'œuvre entière du regretté Pierre Curie.

— M. Jules Tannery fait hommage à l'Académie de la liste des travaux de son frère.

— M. Van Tieghem est nommé Secrétaire perpétuel pour les sciences physiques en remplacement de M. Henri Becquerel décédé. M. Van Tieghem est nommé à l'unanimité des suffrages exprimés. Il y a un bulletin blanc.

L'Académie impériale de Saint-Pétersbourg adresse l'expression de ses sympathies à l'Académie à l'occasion du décès de M. E.-L. Mascart, membre correspondant depuis 1894.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Observatoire d'Alger. Catalogues photographique du Ciel. Coordonnées rectilignes*, tome VI, zone 2° à 0°, deuxième fascicule : 4^h36^m à 23^h56^m ;

2° *Commission permanente internationale d'aéronautique. Procès-verbaux et Comptes rendus de la session extraordinaire*, à Bruxelles, du 12 au 15 septembre 1907 ;

3° *Espèces, variétés, leur naissance par mutation*, par Hugo de Vries. Traduit de l'anglais par L. Blaringhem.

— Observations de la Comète de 1908 C. faites à l'observatoire de Bordeaux avec l'équatorial de $0^m,38$. Note de M. Luc Picart.

— Observations de la Comète 1908 C. faites à l'Observatoire de Marseille à l'équatorial d'Eichens de $0^m,26$ d'ouverture Note de M. Borrelly.

— Première série de photographies de la Comète Morehouse obtenues avec le grand télescope de Meudon. Note de M. L. Rabourdin.

— Sur l'explication théorique des expériences de M. Birkeland. Note de M. Carl Hormer.

— Contribution à l'étude des lentilles. Note de M. Maltézos.

— Monotéléphone de grande sensibilité et note réglable. Note de M. Henri Abraham.

— Sur l'induction et la cause probable des aurores boréales. Note de M. P. Villard.

Considérons la terre tournant, avec son atmosphère toujours ionisée, dans son propre champ magnétique. La rotation de la surface terrestre conductrice produit une force électromotrice dirigée de l'équateur vers chacun des pôles et dont la valeur est de 100 000 à 150 000 volts. L'atmosphère ionisée constitue un circuit de retour ne donnant pas lieu à la production d'une force électromotrice neutralisant la précédente. D'autre part, la loi de Paschen fait prévoir qu'à une hauteur suffisante (100 kilomètres à 150 kilomètres) la pression est assez basse pour qu'une différence de potentiel de 100 000 volts produise une décharge entre deux points situés à une distance d'un quadrant terrestre. La pression étant à cette hauteur notablement moindre que dans une ampoule de Crookes, les rayons cathodiques pro-

duits pourront parcourir de très grandes distances ; en leur présence, il n'y aura d'ailleurs pas de lumière anodique. Ces rayons s'enrouleront dans le champ terrestre et formeront la masse luminescente qui possède, la structure et les propriétés de l'aurore boréale Quant à la communication entre le sol et la couche atmosphérique siège de la décharge, elle est fournie par l'ionisation normale de l'air et se trouve ainsi sous la dépendance des conditions météorologiques et de l'activité solaire. L'origine de l'aurore boréale est ainsi expliquée sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des causes extra-terrestres et la hauteur calculée est voisine de celle qu'on attribue généralement à ce météore.

— Sur les propriétés magnétiques des radicaux métalliques oxygénés. Note de M. P. Pascal.

Il résulte de cette note *que les propriétés chimiques et magnétiques* d'un métal forment bloc dans ses dérivés. Quand, par son entrée dans un ion complexe ou dans un colloïde, les propriétés chimiques d'un métal deviennent masquées, il en est de même, et au même degré des propriétés magnétiques qu'il a dans ses sels normaux. Par exemple, l'anhydrique vanadique dont les solutions dans l'acide sulfurique changent de couleur avec la dilution présentant de brusques variations de susceptibilité moléculaire, doit former dans les solutions fortement acides des composés complexes sulfovanadiques rouges qui seraient dissociés et décolorés par l'eau avec retour vers l'acide vanadique incolore et vers le diamagnétisme plus faible du radical plus simple Va^2O^5. Parmi ces complexes il faudrait sans doute ranger le composé $V^2O^5\ 3\ SO^3 = (SO^4)^3(VO^2)$ dit *sulfate de Vanadyle* de Berzélius ; le composé $V^2O^5\ 3\ SO^4H^2$ de M. Ditte et le sel $4\ SO^3V^2O^4K^2O$ de Gerland.

— L'azotate mercureux réactif microchimique de l'arsenic. Note de M. Denigès.

Le réactif est préparé en triturant 10 grammes d'azotate mercureux cristallisé avec 10 centimètres cubes d'acide nitrique (D = 1,39) et ajoutant 100 centimètres cubes d'eau distillée. Le produit arsenical, transformé en une solution aqueuse ou hydronitrique d'acide arsénique est déposé par gouttelettes sur une lame de verre et l'on évapore à une douce chaleur. On dépose alors sur le résidu une goutte d'ammoniaque et l'on évapore complètement à nouveau. Le résidu étant refroidi on y dépose au centre une gouttelette de réactif mercureux de volume tel qu'elle ne recouvre pas complètement la surface de l'enduit arsenical. Après 2 minutes de contact on étale avec une pointe effilée le réactif sur toute la surface du résidu et on frotte avec la pointe d'un mouvement circulaire pendant 20 à 30 tours. On attend encore 2 minutes et l'on recouvre d'une lamelle mince et l'on examine au microscope à un grossissement de 40 à 50, puis de 100 à 150 diamètres. On aperçoit alors, dans le cas de la présence de l'arsenic, outre des macles épaisses et des cristallites disposés en double éventail et de teinte jaune brunâtre, des groupements se présentant sous l'aspect de tables presque incolores dont les deux extrémités seraient arrondies.

— Sur quelques phénomènes oxydasiques provoqués par le ferrocyanure colloïdal de fer. Note de M. J. Wolff.

Dans une première étude sur les propriétés du ferrocyanure de fer colloïdal, l'auteur a montré les relations qui existent entre ce composé et les peroxydiastases. Il a constaté depuis qu'en milieu faiblement alcalin ce sel fonctionne comme une oxydase vis-à-vis de l'hydroquinone. L'intensité de la réaction est proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs, à la quantité d'alcali mise en œuvre ; on peut prévoir que les oxydes alcalino terreux et les sels à alcalinité faible, tels que les bicarbonates alcalino-terreux, ou le phosphate disodique, exerceront une action oxydante beaucoup moins énergique mais encore considérable.

— Action du brome sur l'éther, aldéhyde monobromée. Note de M. Ch. Mauguin.

Le brome réagit très nettement à froid sur l'éther aqueux et la lumière exerce sur la réaction une influence notable. Cette réaction permit de se procurer aisément de l'aldéhyde monobromée, et, à cet égard, elle mériterait d'être généralisée. (Quand on dessèche l'éther sur du chlorure de calcium et qu'on laisse en contact pendant longtemps les deux produits, il reste dans le ballon après distillation de l'éther séparé du chlorure une certaine quantité d'un liquide jaunâtre à odeur très piquante. Se serait-il formé dans ces conditions un dérivé aldéhydique ? Ou bien est ce que l'aldéhyde qui se rencontre souvent dans l'éther ordinaire, comme l'a démontré Adrian, se polymériserait sous l'influence du chlorure de calcium et donnerait naissance au produit résiduaire à odeur spéciale.

— Nouvelles recherches sur la Bakankosine. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

La Bakankosine retirée du Bakanko ou Vacacoua (strychnos Vacacoua Bn.) de Madagascar se dissout à l'état anhydre à + 20° dans 3 164 parties d'éther acétique anhydre, 55 parties d'alcool éthylique à 95°, 12 parties d'eau distillée, 4 parties d'alcool méthylique. Son pouvoir rotatoire est dextrogyre et égal à + 13°,56 ($l = 2$). L'analyse lui attribue la formule $C^{16}H^{23}O^8Az + H^2O$ quand elle est cristallisée. La baryte ne la racémise pas. On peut représenter son dédoublement par l'émulsine ou l'acide sulfurique de la façon suivante :

$$C^{16}H^{23}H^8Az + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{13}O^3Az\ (?)$$

— Sur les transformations de la matière chromogène des raisins pendant la maturation. Note de M. Laborde.

— Sur le Cedrelopsis. Note de MM. Costantin et H. Poisson.

— Sur la conservation de la noix de coco. Note de M. Dybowski.

— Sur les *Plumulariidœ* de la collection du Challanger. Note de M. Armand Billard.

— Mobilité et dissémination des poussières infectantes dues au balayage de crachats tuberculeux desséchés. Note de M. Kuss.

— Sur une infection à corps de Leishman (ou organismes voisins) des gonds. Note de MM. Nicolle et L. Manceaux.

— Sur le rôle prépondérant de la géométrie dans les examens topographiques. Note de M. Contremoulin.

Séance du 2 novembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse une ampliation du décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Th. Van Tieghem pour occuper le poste de Secrétaire perpétuel pour les sciences physiques, vacant par suite du décès de M. Henri Becquerel.

M. Picard, président, en remplacement de M. Bouchard, empêché par la maladie invite M. Van Tieghem à prendre place au Bureau de l'Académie et prononce quelques paroles où il rend hommage à l'œuvre du nouveau secrétaire perpétuel qui a consacré sa vie à la science et à l'enseignement, loin des agitations trop souvent stériles.

M. Van Tieghem répond en remerciant le Président et l'Académie du témoignage d'estime et de sympathie qu'elle vient de lui donner en le désignant comme Secrétaire perpétuel en remplacement de feu Henri Becquerel qui fut enlevé subitement, après quelques semaines, sans avoir pu même, pour ainsi dire, entrer en fonctions.

Enfin M. Darboux, secrétaire pour les sciences mathématiques est heureux du choix qu'a fait l'Académie dans la personne d'un des vénérés maîtres dont il suivait les leçons à l'Ecole normale, d'un Secrétaire perpétuel pour les sciences physiques. Pourrait-il souhaiter un collaborateur meilleur et plus sûr ?

— Recherches spectrales sur la Comète de Morehouse 1908. Note de MM. Deslandres et A. Bernard.

— Les ponces du massif volcanique du Mont-Dore. Note de M. A. Lacroix.

— M. le Ministre de la Guerre invite l'Académie à désigner deux de ses Membres qui devront faire partie, cette année, du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique. MM. Maurice Lévy et Bouquet de la Grye réunissent l'unanimité des suffrages.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Due insigni autografi di Galileo et di Evangelista Torricelli.* (Hommage de la Bibliothèque nationale de Florence au Congrès de la Société italienne pour l'avancement des sciences).

2° *La Flore bryologique des Terres mogellaniques, de la Géorgie, du Sud et de l'Antarctide*, par Jules Cardot.

3° *Chimie agricole. 1. Chimie végétale*, par Gustave André.

2. *Manuel d'Analyses des urines et de séméiologie urinaire*, par MM. P. Yvon et Michel.

— Sur la valeur de l'invariant ρ pour une classe de surfaces algébriques. Note de M. L. Rémy.

— Influence de la pression sur l'ionisation produite dans les gaz par les rayons X, courant de saturation. Note de M. E. Rothé.

— Electromètres et électroscopes à compensation. Note de M. Hurmuzescu.

— Appareil pour la réception des signaux horaires radiotélégraphiques à bord des bâtiments. Note de MM. C. Tissot et Félix Pellus.

— Détermination nouvelle de l'équivalent mécanique de la chaleur. Note de MM. V. Crémière et L. Rispail.

— Séparation de l'acide tungstique et de la silice. Note de M. Paul Nicolardot.

Pour séparer la silice de l'acide tungstique on opère de la façon suivante. On fond avec de la soude dans un creuset de platine chauffé sur une lampe à alcool, on oxyde la solution alcaline avec du brôme après filtration et lavage. On neutralise avec HCl et on filtre après avoir chauffé pour recueillir les oxydes (Al^2O^3, Fe^2O^3, SiO^2, etc.) qui ont pu se précipiter. Acidifier légèrement pour doser le soufre au moyen du chlorure de baryum ; en refondant le précipité obtenu pour obtenir le sulfate de baryum pur. On traite la liqueur par H^2S et après filtration on concentre. Dès que toute odeur a disparu, on ajoute AzO^3H, en excès, on évapore à sec et on maintient à 120° C, on filtre, traite le mélange d'acide tungstique et de silice (calciné et pesé) par les vapeurs de chloroforme mélangées d'air à 500° C. Les autres éléments sont dosés ensuite par les méthodes indiquées.

— Sur la détermination du poids atomique de la substance pondérale simple, le pantogène. Note de M. G.-D. Hinrichs.

L'hydrogène est le plus simple de tous les éléments chimiques, la forme la moins condensée de la matière pondérale (supposée être unique). C'est donc par l'étude minutieuse de cet élément que l'on peut arriver à la connaissance du poids atomique ϖ de la matière première le pantogène.

Le poids atomique de l'hydrogène (pour o = 16) est très près de :

$$H = \frac{16}{16 - \frac{1}{8}} = \frac{128}{128 - 1} = 1{,}00787$$

dont la forme chimique doit être :

$$\frac{128 + 1}{128} = 1.00781.$$

La différence de ces deux nombres est 0,00006. La différence des valeurs extrêmes de M. Noyes est 0,00059 ou bien dix fois plus grande. Cette relation est l'expression finale de la totalité des déterminations expérimentales existantes.

Voici le chemin suivi pour la solution du problème.

I. — La *Juxtaposition* des panatomes dans les atomes des éléments chimiques est fondée sur la proposition suivante : « Dans les composés chimiques », les atomes des éléments entrent en individualités intégrantes, retenant un mouvement propre de vibration ; mais les atomes des éléments chimiques vrais sont des corps solides ou rapides dont les atomes constituants n'ont pas de mouvements individuels (*C. R.*, t. CXV, **1890**, p. 24).

II. — La *duplication* est la méthode la plus simple de juxtaposition des panatomes (*Programme des Atom-Mechanik*, **1867**, in-4°, p. 6-10).

L'union de deux panatomes fait 2 en *ligne;* la juxtaposition de deux de ces lignes fait le *rhombe* $4 = 2^2$; la question importante du carré ou de l'hexagone ne compte pas ici. Deux rhombes font l'*hexaïde* (*Microchemical Analysis*, p. 86, *fig.* 16, Saint-Louis, **1903**) $2 \times 4 = 8 = 2^3$. Deux hexaïdes donnent le *prisme* $2 \times 8 = 16 = 2^4$ dont la base est 2^2 et la hauteur 4. La juxtaposition (par côté) de deux prismes donne la *tablette* $2 \times 16 = 32 = 2^5$ dont la base est $4^2 = 16$ et l'épaisseur 2. Deux tablettes donnent $2 \times 32 = 64 = 2^6 = 4^3$, l'*hexaïde double* de $4 = 2^2$ de côté. Ainsi de suite pour les éléments qui ont été nommés les *monades* (*Truc Atomic Weigts*, **1894**, p. 216-226).

III. *Groupements secondaires* par soudure de ces forces primitives (indiqué déjà dans un pli cacheté déposé en 1891, ouvert en séance le 14 janvier 1907). Un corpuscule 16 (pour $o = 16$), dominant tous ces groupements, donne la limite de ces juxtapositions (voir *Proximate Constituents of the Chemical Elements*, Saint-Louis, **1904**, p. 30-47).

IV. *Calcul de la valeur* ϖ, *poids atomique du pantogène.* — Toutes les déterminations du poids atomique de l'hydrogène (voir *supra*) donnent $4 = (128 + 1)$ en unité de pantogène $\varpi = 1$; d'où $o = 16 \times 128 = 2\,048 = 2^{11}$ et $C = 12 \times 128 = 1\,536 = 3 \times 2^9$, pour l'hélium, on aura $4 \times 128 = 512 = 2^9$.

Donc le poids atomique du pantogène est $\frac{1}{128}$ de notre unité absolue, soit 0,007813. *L'excès sur* $H = 1$ *de la valeur vraie du poids atomique de l'hydrogène est précisément le poids atomique du pantogène pour* $o = 16$ *ou mieux pour* $C = 12$ (*diamant*).

V. *Précision de cette valeur.* — La déviation de la moyenne de Morley est 1 — 0,0019 et celle de Noyes est + 0,00006, c'est — 2 et + 3/4 centièmes de ϖ. La valeur théorique qui a été donnée ci-dessus est donc plus précise que les meilleures expériences.

VI. On peut, par la même méthode, représenter les corps rigides des éléments Az, O, Fl, comme des prismes de base 8×8 et de hauteurs 25, 32 et 37 surmontés par des hexaïdes 4^3 en nombre égal à leur valence chimique (*Programme des Atom-Mechanik*, **1867**). Par duplication, on peut obtenir d'autres formes pour les poids atomiques.

VII. Mais pour chaque forme, on peut déterminer par le calcul les valeurs du volume atomique et les températures de fusion et d'ébullition, les dernières étant fonction respectivement des moments d'inertie minima *i* et maxima I (*C. R.*, t. LXXVI, **1873**, p. 1357-1408-1592). Pour les gaz, les données critiques de température et de pression offrent encore les moyens de déterminer les dimensions des atomes rigides des éléments (voir les exemples donnés dans les *C. R.*, t. CXII, CXIII, **1891**, et t. CXIV, CXV, **1872**, et *Prox. constit. Chem. Elements*, **1904**).

VIII. Les calculs étant faits en unités de poids et de mesure du pantogène, on trouve que les valeurs critiques de l'hélium (où 1 mol. = 1 atome) tombent entièrement en dehors des lignes déterminées pour HAz, O, Fl (où 1 mol. = 2 atomes)... Cette anomalie est une confirmation de ce que la forme géométrique de la masse rigide de l'hélium est 8^3 cubique (par duplication) et celle de H, AzO prismatique.

— Sur les phosphures de zinc. Note de M. Pierre Jolibois.

On obtient de grandes quantités de phosphure de zinc titrant jusqu'à 15 % de phosphore en versant du zinc fondu sur du phosphore rouge bien sec tassé au fond d'un creuset de terre. Le tout est placé dans un four Perrot et chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de phosphore. On a ainsi préparé le composé Zn^3P^2 qui, traité à 400° dans le vide par la vapeur de phosphore, donne le dérivé ZnP^2. On n'a pu trouver les composés ZnP et Zn^3P^4. L'action de HCl sur le phosphure le plus riche a fourni un procédé de préparation de l'hydrure de phosphore solide.

— Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer; influence des sels neutres. Note de MM. G. Malfitano et L. Michel.

Dans les solutions de $FeCl^3$ additionnées de KCl, quelle que soit la concentration des deux sels, les phénomènes caractéristiques de l'état colloïdal, l'hétérogénéité optique surtout, apparaissent toujours plus vite et deviennent plus prononcés que dans les solutions de $FeCl^3$ seul. L'hydrolyse de $FeCl^3$ en présence de KCl est soit plus active, soit plus lente, selon la proportion respective des deux sels. Quel que soit l'effet sur la marche de l'hydrolyse, l'hydrate tend à former des micelles d'autant plus volumineuses que la quantité de KCl est plus grande. Les autres chlorures NaCl, AzH^4Cl, $BaCl^2$, $MyCl^2$ se comportent d'une manière analogue quel que soit le radical positif qu'ils renferment; $KAzO^3$ agit *grosso modo* à peu près comme les chlorures. Les sels à radical négatif polyvalent K^2SO^4, K^2HPO^4 agissent d'une manière différente. Ils entravent toujours l'hydrolyse à des doses d'autant plus faibles que la température est plus basse. Le chlorure mercurique, qu'on peut considérer comme un non-électrolyte, n'a pas d'influence sensible sur l'hydrolyse, et les changements qu'il amène sont d'un ordre différent.

— Sur l'aloésol, phénol à fonction complexe préparé à l'aide de certains aloès. Note de M. E. Léger.

L'aloès de l'Ouganda, traité en solution chlorhydrique par le chlorate de potasse, donne un corps cristallisé répondant à la formule $C^{14}H^4Cl^4O^3$. C'est le dérivé tétrachloré d'un phénol inconnu, l'aloésol. Il donne, par le zinc et l'acide acétique à l'ébullition, l'hydroalosol bichloré. L'acide nitrique le transforme en quinone perchloré. Donc, l'aloésol contient un noyau benzénique bichloré et hydroxylé sur lequel viendrait se fixer par un ou deux atomes de carbone le reste $C^5H^2Cl^2O^2$ de la molécule. La nature de ce reste $C^5H^2Cl^2O^2$ n'a pas été déterminée.

— Fixation de différents dérivés d'un même colorant et explication de la teinture, par L. Petit-Jolivet et N. Andersen.

Si les solutions de matières colorantes sont des électrolytes à ions disparates, elles joueront, lorsqu'elles seront pures et sans addition d'aucun sel ou acide, en présence de la laine ou d'un absorbant convenablement choisi, le rôle d'électrolyte et la fixation du colorant se réalisera suivant les règles de l'électrisation de contact.

La laine, ou autre absorbant convenable, plongée dans l'eau pure, l'électrise négativement : en ajou-

tant un colorant basique $\overset{+}{B} - \overset{-}{x}$ où B représente l'ion organique positif et x l'ion inorganique négatif, l'ion inorganique plus petit ou plus mobile, s'approche davantage de la laine et augmente la charge négative de ce textile. La laine ainsi chargée absorbera l'ion positif. La laine plongée dans l'eau est négative, mais l'addition du colorant acide $\overset{-}{A} - \overset{+}{m}$, grâce à l'ion inorganique plus petit que le gros ion organique A renverse la charge électrique de la laine et change son signe. Cette charge positive du textile est toujours plus petite que la charge négative produite par une quantité équivalente de colorant basique, c'est ce qui explique pourquoi la laine, le charbon fixent moins de colorants acides que de colorants basiques.

Les colorants directs pour coton, en tant qu'électrolytes (sels de sodium) rentrent dans le cas des colorants acides ; ils ne présentent de différence que dans la facilité plus grande avec laquelle ils passent à l'état colloïdal, ce qui leur permet de se fixer sur des textiles dont le pouvoir absorbant est plus faible.

— Sur l'acide glycocholique. Note de M. Maurice Piettre.

— Sur les propriétés colloïdales de l'amidon et sur l'unité de sa constitution. Note de M. Eugène Fouard.

L'amidon est une espèce chimique unique susceptible d'une transformation physique, totale et réversible vers un état de solution parfaite.

— Sur l'oïdium du chêne. Note de M. Paul Hariot.

— Découverte de la houille à Madagascar par le capitaine Colcanap. Note de M. Marcellin Boule.

— M. L. Thouveny adresse une note intitulée : *Formules et applications relatives au vol à voile.*

— Rapport fait, au nom de la Commission de la télégraphie sans fil de l'Académie des sciences, par M. Bouquet de la Grye.

Séance du 9 novembre. — M. le Président annonce le décès de M. A. Ditte, membre de la section de chimie.

— M. le Secrétaire annonce que le tome L (2e série) des *Mémoires de l'Académie* est en distribution au secrétariat.

— Sur les produits de la réaction de l'amidure de sodium sur les cétones.

Lorsqu'on fait réagir l'amidure de sodium sur la benzophénone en milieu benzénique ou toluénique, il se forme un précipité blanc ; lorsque ce dernier n'augmente plus, on traite par l'eau le produit de la réaction qui fournit de la benzamide et de l'acide benzoïque. Si le milieu est absolument anhydre, il n'y a pas production de précipité. Par refroidissement, il se forme dans la liqueur filtrée à chaud une croûte qui est un dérivé sodé et amidé de la benzophénone et que l'on décompose par l'eau. La p-tolylphénylcétone donne dans les mêmes conditions de la benzamide et de la p toluylamide. L'anisylphénylcétone donne les amides anisiques et benzoïques ; avec la fluorenone on obtient l'amide de l'acide diphénylorthocarbonique. Cette réaction semble générale pour toutes les acétones aromatiques, mais elle ne réussit pas avec l'anthraquinone.

— Le mode de formation du Puy-de-Dôme et les roches qui le constituent. Note de M. A. Lacroix.

Le Puy-de-Dôme n'a pas été édifié par un phénomène unique. Si on veut le comparer à un autre dôme de structure connue il faut le rapprocher dans son ensemble, non pas de celui de la Montagne Pelée, qui ne représente qu'une phase de son histoire, mais de celui de la Guadeloupe, dont les rochers continus sont partiellement cachés sous des projections plus récentes, dont quelques-unes datent de la période historique.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie de la deuxième édition de son *Cours de Thermodynamique*. Cette édition contient quelques additions relatives à la démonstration du théorème de Clausius.

— M. P. Hatt fait hommage à l'Académie d'un mémoire intitulé : *Exposé des opérations géodésiques exécutées de* 1884 *à* 1890 *sur les côtes de Corse.*

— Henneguy est nommé membre de la section d'Anatomie et Zoologie en remplacement de feu M. Giard par 37 voix. M. Houssay a obtenu 15 voix et M. Marchal 1 voix.

— L'Académie royale des sciences de Prusse, par l'organe de ses quatre secrétaires perpétuels, adresse à l'Académie l'expression de ses sentiments de sympathie à l'occasion du décès de MM. H. Becquerel, E. Mascart et A. Giard.

— « The Institution of Electrical Engineers » adresse à l'Académie ses condoléances à l'occasion de la mort de M. E. Mascart qui fut son membre honoraire.

M. le Prof. Giovanni Capellani, président du comité chargé d'honorer la mémoire d'Aldrovandi, à l'occasion du troisième anniversaire de sa mort, adresse à l'Académie un exemplaire de l'ouvrage suivant : *Ouvranze a Ulisse Aldrovandi, nel terzo centenam della sua morte celebrate in Bologna* nei gioni XI, XII, XIII, guigno MCMVII, ainsi qu'un exemplaire de la médaille frappée en l'honneur de ce centenaire.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants : 1° *Cours d'astronomie*, par Andoyer, seconde partie : *Astronomie pratique* ; 2° *La télégraphie sans fil*, par M. Albert Turpain.

— Observations physiques de la comète 1908 faite à l'Observatoire de Lyon, par M. J. Guillaume.

Il résulte de cette note qne la comète de 1908 présentait tantôt une queue très visible et longue, tantôt elle apparaissait sans queue ou bien avec une petite queue.

— Sur l'emploi des compas de grand moment magnétique. Note de M. Louis Dunoyer.

— Sur les applications géométriques de certains mouvements remarquables. Note de M. Haag.

— Formation de centres de giration à l'arrière d'un obstacle en mouvement. Note de M. Henri Bénard.

— Ionisatiou par le phosphore et la phosphorescence. Note de MM. Léon et Eugène Bloch.

La phosphorescence, l'ionisation et l'ozone produits par l'exposition du phosphore à l'air ne proviennent pas de l'oxydation du phosphore mais de celle de l'anhydride phosphoreux.

— Sur la radioactivité des gaz de l'eau thermale d'Uriage (Isère). Note de M. G. Massol.

D'après l'analyse sommaire, les gaz du siphon renferment 93 % d'azote et autres gaz non absorbables par la potasse, tandis que les gaz dissous dans l'eau en renferment seulement 64,6 %. En outre, les gaz restés dans l'eau, ont une radioactivité environ quatre fois plus grande que celle des gaz qui s'échappent spontanément du siphon, différence due à la solubilité de l'émanation dans l'eau. La matière radioactive s'évapore en même temps que l'eau, le résidu salin de l'évaporation est complètement inactif. La roche d'où émerge l'eau ne présente aucune radioactivité à l'appareil.

— Sur la polarisation de l'homme vivant soumis à l'action du courant continu (intensité et dissipation). Note de M. Chanoz.

— Radioactivité des eaux d'Uriage-les-Bains (Isère). Note de M. Besson.

La radioactivité est en moyenne de 0,015, il semble qu'elle croisse quand la pression atmosphérique décroît. Cette radioactivité est celle de la source sulfureuse et salée, celle de la source ferrugineuse est très faible elle a été trouvée égale à 0.003.

— Contribution à l'étude de lentilles. Note de M. C. Maltézos.

— Sur un monotéléphone à note réglable. Note de M. A. Blondel.

— La réaction de l'éther sur la matière comme cause de l'attraction universelle. Note de M. O. Keller.

La matière pondérable est constituée, en dernière analyse, par des atomes primordiaux, tous égaux, les *atomules*, caractérisés par un mouvement incessant de nature particulière. Ils vibrent avec une rapidité analogue à celle de la lumière. présentent de la stabilité et sont des sources d'énergie. Ils se distinguent nettement des atomes impondérables de l'éther qui, étant d'un ordre de grandeur plus petit, occupent leurs intervalles et remplissent le monde immatériel. De ce que l'éther incohérent est soustrait à l'action de l'attraction universelle, on peut induire qu'il en est l'indispensable agent et que c'est de lui que dérive la gravité. Le mouvement des atomes se communiquant à de grandes distances produisent ce qne l'on appelle des *radiations*.

Une radiation éthérée constitue une force ; née d'une force matérielle à son point de départ, elle en manifeste une à son point d'arrivée, ce qui veut dire au contact de la matière. On a reconnu que toutes les radiations lumineuses thermiques, électriques, magnétiques, etc., exercent une action sensible sur les corps qu'elles viennent frapper.

L'éther ayant une très faible compressibilité, transmet presque instantanément les efforts que lui impriment les vibrations matérielles, de là résulte une série de chocs qui produisent une pression dont l'intensité dépend du choc initial, pression que subit tout atome matériel qui se trouve sur le trajet de la radiation considérée. L'existence d'une pression éthérée a été prévue par Maxwell : elle a été confirmée, même en dehors de la théorie électromagnétique de la lumière, par Larmor en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique. Elle a été démontrée par Lebedew en faisant tomber un faisceau de lumière électrique sur un radiomètre à réflection et, plus récemment, mesurée par MM. Nichols et Hull à l'aide d'un bolomètre spécial. On est ainsi porté à admettre que des pressions radiantes sont exercées sur l'éther par les mouvements incessants des atomes et en partieulier, des atomules. Suivant quelles lois se propagent-elles ?

Considérons comme étant isolé dans l'espace, un atomule duquel émane une pression radiante égale en tout sens, analogue à un rayonnement. Soit F la totalité de cette force. Son intensité diminue à mesure qu'elle agit sur des atomes d'éther plus éloignés ; elle se répartit en effet sur des espèces d'éther, de diamètre croissant qu'on peut imaginer concentriquement à l'atomule et se réduit en passant de l'une à l'autre en raison inverse de leur surface, et par suite du carré de leur rayon. Aussi à une distance x de l'atomule, la pression Y à laquelle est soumis l'éther n'est plus qu'une fraction de F donnée par l'équation :

$$Y = \frac{F}{4\varpi x^2}.$$

Au contact de l'atomule de rayon ρ on a :

$$Y_1 = \frac{F}{4\varpi\rho^2}.$$

D'autre part pour $x = \infty$ $Y = 0$ la pression diminue d'une façon continue à partir de l'atomule d'abord très rapidement puis d'une manière beaucoup moins sensible jusqu'à l'infini.

Examinons le jeu de l'éther A et B séparés par R, doués chacun d'une pression radiante égale à F. Un atomule μ — A se trouve actionné par des atomes d'éther exerçant sur ses deux faces opposées des pressions. La résultante des actions sur A et sur B est :

$$f = \frac{F}{2\varpi\rho^2}\,\frac{R^2 + x^2}{(R^2 - x^2)^2}.$$

Au contact de l'atomule où $x - \rho$, cette valeur se réduit à :

$$f = \frac{F}{2\varpi\rho^2}\,\frac{1}{R^2}.$$

Car ρ^2 est tout à fait négligeable vis-à-vis de R^2 si R est grand. La force F tend à pousser A vers B. Les deux atomules sont donc soumis à une *force attractive* qui est proportionnelle à leur demi-force radiante élémentaire et en raison inverse du carré de leur distance.

Si on passe à deux corps homogènes sphériques A et B dont les masses sont respectivement M et M', on démontre qu'ils s'attirent comme si toute leur masse était concentrée en un point. Comme ces

masses représentent des nombres proportionnels d'atomules, la force attractive s accroît suivant la valeur de M pour le corps A et se multiplie par M' pour le corps B. Elle satisfait aux deux parties de la loi de Newton et opère exactement comme l'attraction universelle.

Sa formule générale est :

$$\Sigma f = K \frac{MM'}{R^2} \quad \text{avec} \quad K = \frac{F}{\varpi} \frac{F}{2 \varpi \rho^2}.$$

Si on calcule le coefficient K en partant de la valeur de g, en assimilant la terre à une sphère et en prenant 5,67 pour sa densité, on trouve que K égale à peine 0,65 kil. divisé par 10 milliards. Telle est l'expression du double de la radiation élémentaire. Si l'attraction universelle n'éprouve aucune altération avec le temps, son coefficient est constant, c'est-à-dire que les atomes matériels primordiaux émettent des press ions radiantes invariables. qu'ils conservent leur énergie. La matière elle-même est à la fois la cause et l'objet de l'attraction universelle avec l'éther pour agent.

— Le vrai poids atomique de l'argent d'après les expériences de Stas. Note de M. Dubreuil.

L'auteur se propose d'établir la valeur du poids atomique de l'argent telle qu'elle résulte des déterminations de Stas. Pour cela, il a recours aux notations de sa précédente note et de l'équation de Hinrichs. Cette méthode de calcul conduit à des résultats tels que les valeurs du poids atomique de l'argent ainsi déterminées sont extrêmement voisines de 108. Il en conclut que l'écart trouvé dans ces diverses déterminations changeant de signe en passant par zéro, le nombre 108 est bien le poids atomique vrai de l'argent.

— Sur les alliages de silicium et d'argent. Note de M. G. Arrivant.

Par la méthode de l'analyse thermique du prof. Tammann, l'auteur arrive à cette conclusion que le silicium et l'argent ne donnent point de combinaison Quant à la miscibilité à l'état solide, la considération des durées de cristallisation entectiques conduirait à admettre l'existence de cristaux mixtes de silicium et d'argent saturés à partir de 10 $^0/_0$ d'argent. Mais l'analyse des cristaux isolés de l'alliage à 50 $^0/_0$ ne paraît pas confirmer cette prévision.

— Sur l'identité de l'alcool ilicique et de l'amyrine α. Note de MM. Jungfleisch et Leroux.

— Sur la spartéine. Nouveau mode de cyclisation de l'α-méthyl-ɪ-partéine par l'action de l'iode. Note de M. Amand Valeur.

L'iode se fixe sur l'α-méthylspartéine en solution alcoolique et donne la dïiodo-α-méthylspartéine dans laquelle un atome d'iode est fixé sur l'azote, donc cette di-iodo-α-méthylspartéine doit être considérée comme l'iodométhylate d'une base iodée.

La façon dont se comporte l'α-méthylspartéine vis-à-vis de l'iode est comparable à celle que Willstoeter a constatée avec la diméthylpipéridine et confirme l'analogie qu'il y a entre les deux bases.

— Les roches éruptives du Djebel Doukhan (Mer Rouge). Note de M. Conyat.

— Découverte d'un squelette humain quaternaire Chelleo-Moustérien. Note de M. Emile Rivière.

— De certaines taches cutanées résistant au radium et disparaissant par l'étincelle à haute fréquence. Note de M Foveau de Courmelles.

— A propos des caractères anatomiques du *Bradypus torquatus*, Ill. Note de M. Antony.

— Sur la présence de calcaires à *Productus giganteus* à la Nouvelle-Zemble. Note de M. G.-W. Lee.

— Sur un nouveau type de pétiole de Fougère fossile Note de M. Fernand Pelourde.

— Contribution à l'étude de la transformation des dépôts sédimentaires en roches sédimentaires. Note de M J. Thoulet.

— Mouvements sismiques du 6 novembre 1908. Note de M. Alfred Angot.

— Sur la rivière souterraine de la Grange (Ariège). Note de M. E.-A. Martel.

M. Albert Turpain adresse une note intitulée : « Les Ondes dirigées en télégraphie sans fil. »

M. Em. Vial adresse une note relative à : Une expérience de M. Bouty sur l'ionisation des gaz.

Séance du 16 novembre. — M le Ministre de l'Instruction publique adresse ampliation du décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Henneguy, pour occuper dans la section d'anatomie et zoologie, la place vacante par suite du décès de M. Alfred Giard.

— Compensation d'une chaîne formée de triangulation. Note de M. P. Hatt.

— Sur la giration des aéroplanes. Note de M. E.-L. Bertin.

L'aéroplane bon évolueur ne se comprend guère en somme, sinon formé de deux plans ou sérfes de plans, plans quasi-horizontaux de sustentation et plans verticaux de dérive. Ces derniers sont nécessaires au cours des évolutions, non seulement pour assurer la précision du mouvement, mais aussi pour bien déterminer le sens et l'amplitude de l'inclinaison traversale. Les forces en jeu dans la giration d'un aéroplane supposé totalement dépourvu de plan vertical de dérives différeraient entièrement de celles qui impriment le mouvement aux navires et aux ballons dirigeables. La résistance au pivotement autour d'un axe vertical et la résistance à la translation latérale étant supposées toutes les deux nulles, il semble à première vue que toute évolution soit impossible. Si l'on met la barre à droite, par exemple, pour évoluer vers la gauche l'aéroplane doit produire d'abord une translation vers la droite et un pivotement vers la gauche, puis l'effet du gouvernail devrait s'annuler quand le safran est dans le plan de la trajectoire Le mouvement se bornerait alors à des oscillations angulaires autour de cette position d'équilibre et à des embardées le long d'une trajectoire rectiligne dévoyée.

Dans la réalité ni la résistance à la translation latérale, ni la résistance au pivotement ne sont nulles, dès que l'axe de l'appareil est dévié à gauche, l'ensemble des résistances combinées avec la poussée de l'hélice donne une résultante dirigée vers la gauche, c'est-à-dire une force centripète En même temps, prend naissance un moment de résistance au pivotement dû surtout au déplacement de la résultante ou poussée de sustentation vers la droite qui résulte de ce que la vitesse produite par la rotation est de même sens que la vitesse de translation du côté droit et de sens contraire du côté gauche. On a

ainsi toutes les conditions nécessaires pour produire la giration, mais les conditions sont mauvaises et les forces qu'il a fallu pour ainsi dire découvrir sont beaucoup trop faibles. Autant qu'on peut en juger par les navires, les courbes décrites seraient à très grands rayons et les angles de dérive θ sans atteindre, sans doute, la valeur de l'angle de barre, seraient exagérées. Si l'on ajoute à cela que la stabilité de route ferait complètement défaut, on arrive à la conclusion que le plan vertical est nécessaire pour évoluer. Les oiseaux, du reste, quand ils évoluent, en planant, réalisent l'effet d'un très grand plan vertical ; en se donnant une très forte inclinaison latérale, le plan sustentateur de l'aéroplane ne peut exercer la même action que si la giration a été énergiquement amorcée par lui. Le calcul montre que dans l'inclinaison vers l'intérieur du cercle de giration, l'incidence de l'air va constamment en croissant d'où l'on peut conclure que la poussée sustentatrice augmente d'abord et qu'elle passe par un maximum avant de décroître, puis de s'annuler φ angle d'inclinaison transversale est égal à $+ 90°$ et l'angle ι d'incidence de l'air est égal à la somme de l'angle de dérive θ et de l'angle β de l'axe de l'aéroplane avec le plan, c'est-à-dire l'angle d'attaque de l'air ou de sustentation, en marche rectiligne sans dérive.

Dans l'inclinaison vers l'extérieur du cercle de giration, l'angle d'incidence ι va en diminuant et s'annule en un point déterminé, le plan de sustentation est alors parallèle à la vitesse relative de l'air. Sur un certain parcours, l'angle d'incidence est négatif, la pression de l'air s'exerce sur le dos de l'aéroplane, enfin cet angle devenant égal à (θ — β) il y a chute précipitée. L'angle d'inclinaison transversale φ_1 pour lequel ι est nul, est très faible lorsque θ est beaucoup plus grand que β ; la moindre inclinaison du côté extérieur peut alors rendre très dangereuse la quation de l'aéroplane. L'utilité de connaître au moins approximativement, les valeurs numériques de l'angle ι et de la poussée F pour déverser θ étant ainsi établie, et l'impossibilité d'obtenir des déterminations expérimentales étant évidentes, M. Bertin s'est servi des données fournies par M. Radiguer, ingénieur de la marine, pour les sous-marins.

Le calcul montre que pour obtenir de grandes valeurs de R qui est le rapport de la poussée maximum à la poussée sustentatrice de la marche normale, avec des inclinaisons φ modérées, il faut donner une grande valeur à θ ou une faible valeur à β. Mais les grands angles de dérive donnent de grandes réductions de vitesse, ce qui va à l'encontre du but cherché. Il faut donc adopter de préférence des plans de dérive assez étendus pour modérer l'angle de dérive et opérer avec de faibles angles d'attaque de l'air β.

Il est à noter que contrairement aux navires, les aéroplanes ne sont pas exposés à voir leur couple de stabilité s'évanouir sous certaines inclinaisons, par suite d'une diminution de la hauteur métacentrique. Pour eux, le métacentre se confond avec le centre de poussée, et le bras de levier de stabilité est la distance entre le centre de gravité qui ne varie pas et le centre de poussée qui ne varie guère.

Par contre, ils sont exposés à un danger inconnu des navires, parce que dans l'expression de leur moment de stabilité M = Patin φ le facteur P représente non pas le poids, mais seulement celle des deux forces, poids P et poussée F, qui est la plus faible, lorsqu'elles ne sont pas égales. Par suite, le moment de stabilité s'annule en même temps que la poussée et l'aéroplane doit chavirer en même temps qu'il viendrait à tomber.

Enfin, il faut bien remarquer que les formules et les chiffres calculés dans cette note n'ont aucune prétention à l'exactitude, mais ils ont leur intérêt quand ils révèlent l'approche possible d'un danger et leur excuse quand ils peuvent épargner l'expérience trop concluante d'une catastrophe.

— L'emploi agricole de la cyanamide de calcium. Note de MM. A. Müntz et P. Nottin.

Il résulte de cette note que le cyanamide se comporte comme le sulfate d'ammoniaque.

— Sur une nouvelle espèce de Sarcocaulon (Sweet) de Madagascar, Sud (S. Currali, nov. spec.), et sur l'écorce résineuse des Sarcocaulon. Note de M. Edouard Heckel.

Cette nouvelle espèce de Sarcocaulon dénommé Sarcocaulon Currali, du nom de celui qui l'a récoltée le premier, semble connue des Indigènes sous le nom de Mongy. Ce végétal fournit une résine jaune (16 à 18 %) à parfum discret, doux et agréable, qui rappelle l'odeur du benjoin de Siam. Par traitement au tétrachlorure de carbone et au sulfure de carbone on obtient encore d'autres résines. Il y a en tout 28 à 30 % de ces diverses matières résineuses.

— M. Haton de la Goupillière fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Application aux mouvements planétaire et cométaire de la recherehe du centre de gravité et des axes principaux du temps de parcours.*

— Rapport sur un mémoire intitulé : *Recherches expérimentales sur la résistance de l'air effectuées par M. G. Eiffel*, par MM. Maurice Lévy et Sebert.

— La fièvre jaune à Saint-Nazaire. Note de M. Chantemesse.

— L'Académie royale des Sciences de Lisbonne adresse à l'Académie l'expression de ses sentiments de sympathie à l'occasion de la mort d'Antoine-Henri Becquerel.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° *Transactions of the international Union for Cooperation in Solar Research*, t. II (Thud Conférence) ;
2° *Recerche sperimentali sui raggi magnetici.* Memoria del Prof. Augusta Kighi ;
3° *Leçons d'électrotechnique générale professées à l'Ecole supérieure d'électricité*, par P. Janet ;
4° *Traité de géologie II, les périodes géologiques*, par Emile Hang.

— Sur les équations différentielles du troisième ordre dont l'intégrale générale est uniforme. Note de M. R. Garnier.

— Sur la résistance des fluides. Les expériences nécessaires. Note de M. Marcel Brillouin.

— Différentes traces d'une voyelle chantée. Note de M. Marage.

— Sur la radioactivité du sol. Note de M. F. Bordas.

— Composition volumétrique du gaz ammoniac et poids atomique de l'azote. Note de MM. Ph. A. Guye et A. Pintza.

La seule précision que l'on puisse formuler, c'est que, d'après l'analyse volumétrique du gaz ammoniac, le poids atomique de l'azote est compris entre 14,00 et 14,02. Ce qui est néanmoins une confirmation nouvelle de la valeur internationale 14,01

— Sur quelques principes constitutifs du sclerostomum equinum. Présence chez ce parasite d'un alcaloïde cristallisé éminemment hémolytique. Note de M. Bondouy.

— Sur quelques propriétés colloïdales de l'amidon et sur sa gélification spontanée. Note de M. E. Fouard.

L'amidon colloïde organique se résout en solution parfaite par divers procédés réversibles ; ce caractère est extrêmement éloigné de celui de l'insolubilité absolue du colloïde minéral, établi par les recherches de Duclaux.

— Obtention de l'alumine fondue à l'état amorphe et reproduction de la coloration bleue du saphir oriental. Note de M. Louis Paris.

L'alumine pure ne contenant pas trace de matières étrangères semble ne pas pouvoir dissoudre aucun colorant que le chrome ; parmi les autres oxydes, le nickel jouit de la même propriété et colore l'alumine en jaune verdâtre. L'addition d'un oxyde tel que la chaux, par exemple, tout change, et le cobalt, ainsi qu'un certain nombre de colorants, parmi lesquels le chrome, dans certaines conditions, donne une coloration bleue. Mais l'étude des propriétés optiques montre que dans ces échantillons l'alumine, au lieu d'être cristallisée comme dans le cas de l'alumine pure ou colorée en rouge, est amorphe. L'auteur en prenant des soins particuliers est parvenu à obtenir des cristaux de saphir incapables d'être distingués du saphir naturel. Pour préparer ces cristaux il faut des précautions nombreuses dans la préparation de la matière première, si la pression et la température nécessaires ne sont pas exactement réalisées au cours de la fusion, l'échantillon obtenu a une tendance regrettable à se subdiviser en une multitude de fragments qui lui enlèvent la plus grande partie de sa transparence et la totalité de sa valeur marchande.

— Effets comparés de l'aliment amidé sur le développement de la plante adulte de la graine et de l'embryon libre. Note de M. J. Lefèvre.

Contrairement aux solutions sucrées (saccharose, glucose), la solution amide à 0,5 $^0/_0$ est incapable de nourrir l'embryon libre, tandis qu'elle alimente la plante adulte et favorise encore le développement de la graine, même en inanition de gaz carbonique.

— Sur la présence de *Planaria alpina* Dona en Auvergne. Note de M. C. Bruyant.

— Sur les Plumariidæ de la collodion du Challenger. Note de M. Armand Billard.

— Un nouveau parasite de la Pyrale de la vigne. Note de M, Henri Sicard.

— L'étendue des changemeuts possibles de couleur de Hippolyte variant Leach. Note de M. Romnald Minkiewicz.

— Façonnement des versants. Note de M. P. Berthon.

— Sur les Styrés de Clepsydropsis. Note de M. Paul Bertrand.

— Perturbation sismique du 11 novembre 1908. Note de M. Alfred Angot.

— M. Heldring adresse une bouteille contenant un liquide rouge, tombé en pluie (pluie de sang) le 14 janvier 1908, à Malang (Ile de Java), et une note relative à ce phénomène.

— M. Harold Tarry, adresse une note intitulée : *Prévision des inondations.*

La section de physique par l'organe de son doyen présente la liste suivante de candidats à la place vacante par l'élection de M. H. Becquerel.

En première ligne par ordre alphabétique. MM. Bouty et Villard ;

En deuxième ligne par ordre alphabétique. MM. D. Berthelot, Branly, Broca, A. Cotton, Pellat, Perot.

L'Académie se fût grandement honorée en présentant, en première ligne, M. Branly dont les travaux sont universellement connus et estimés.

Séance du 23 novembre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le tome L des *Mémoires de l'Académie* et le tome CXLVI (1er semestre 1908) des *Comptes rendus* sont en distribution au Secrétariat

— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie le *Catalogue des manuscrits du Fonds Cuvier conservés à la bibliothèque de l'Institut de France.*

— Sur le spectre de la comète Morehouse. Note de MM. Deslandres et J. Bosler.

— De l'influence des points multiples isolés sur le nombre des intégrales doubles de seconde espèce d'une surface algébrique. Note de M. Emile Piqard.

— Nouvelle méthode pour déterminer le point à la mer. Note de M. E. Guyon.

— M. Bouty est nommé membre de la section de physique en remplacement de feu M. Becquerel par 37 suffrages contre 9, attribués à M. Villard et 8 à M. Branly.

— M. L. Blanc demande l'ouverture d'un pli cacheté, reçu dans la séance du 14 septembre 1908 et inscrit sous le n° 7382. Ce pli ouvert en séance par M. le Président contient une note intitulée : *Sur l'emploi éventuel d'un sel de lithium comme révélateur dans le sucre brut ou raffiné et sur l'emploi de l'analyse spectrale pour en déceler la présence en toute dilution vineuse.*

— M. Blanc adresse une note complémentaire sur le même sujet.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Osservazioni di ascensioni eseguite nel R. Osservatorio di Torino negli anni* 1904-1906 *du Giovanni Boccardi* ;

2° *Exercices et leçons d'analyse*, par R. d'Adhémar ;

3° *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, par A. Béhal et A. Valeur.

— Sur les surfaces algébriques qui représentent les couples de points d'une courbe de genre trois. Note de M. L. Rémy.

— Sur les applications géométriques de certains mouvements remarquables. Note de M. J. Haag.

— Sur les équations différentielles et les systèmes de réservoirs. Note de M. Edmond Maillet.

— Sur le rapport de la charge à la masse des électrons : comparaison des valeurs déduites de l'étude du phénomène de Zeeman et de mesures récentes sur les rayons cathodiques. Note de MM. A. Cotton et P. Weiss.

Il résulte de cette note que les raies de l'hélium donnent des triplets dont l'écart est précisément celui prévu par la théorie de Lorentz et par les expériences sur les rayons cathodiques. Elles fournissent ce triplet *normal* qu'on a cherché en vain dans les raies non sériées qui donnent, comme on sait, des triplets *purs*.

— Etude cinématographique des remous et des rides produites par la translation d'un obstacle. Note de M. Henri Bénard.

— Sur le poids atomique de l'argent. Note de M. A. Leduc.

Cette note est une critique de la méthode employée par M. Dubreuil et qui dérive de celle de M. Hinrichs et l'auteur conclut que le vrai poids atomique de l'argent est voisin de 1079 et si le calcul est correct, il faut conclure que la série de déterminations relatives au sulfate d'argent laisse beaucoup à désirer et qu'elle ne doit entrer en ligne de compte qu'avec un faible poids.

— Les acides borotungstiques. Note de M. H. Copaux.

Les acides borungstiques, d'après les analyses qui en ont été faites, ont pour formules véritables :

$$B^2O^3\ 28TuO^3\ 6H^2O + 56aq \quad \text{et} \quad B^2O^3\ 24TuO^3\ 5H^2O + 61aq.$$

Ils dérivent de l'acide métungstique $4TuO^3.H^2O$ et leurs formules le mettent en évidence quand on les exprime par :

$$B^2O^3\ 7(4TuO^3)\ 6H^2O + 56aq \quad \text{et} \quad B^2O^3\ 6(4TuO^3)\ 5H^2O + 61aq.$$

C'est pourquoi on leur a donné les noms d'acides borohepta et borohexamétatungstiques. L'acide boroheptamétatungstique ou acide borotungstique hexagonal est, de tous les acides tungstiques complexes, le plus riche en TuO^3. Ce corps est médiocrement stable, il est hexabasique. L'acide borohexamétatungstique est un peu plus soluble que le précédent, il est plus stable cristallisé en beaux octaèdres quadratiques dont la comparaison avec l'acide sélicotungstique est intéressante. Ces deux corps sont isomorphes, ils devraient donc avoir dés formules correspondantes. Or, l'acide silicotungstique, si l'on double sa formule, correspond bien à l'acide borotungstique par l'hydratation totale, mais non pas par l'eau de constitution :

$$Si^2O^4\ 24TuO^3\ 4H^2O + 62H^2O \qquad B^2O^3\ 24TuO^3\ 5H^2O + 61H^2O.$$

Les silicotungstates sont tétrabasiques et les borotungstates contiennent 5 molécules de base. Cet exemple montre une fois de plus que l'isomorphisme n'a pas une valeur décisive pour l'établissement des formules.

— Action du trichlorure d'antimoine sur le nickel, formation de NiSb. Note de M. Em. Vigouroux.

On fait passer des vapeurs de trichlorure d'antimoine sur du nickel pulvérulent chauffé dans une cornue. Le corps obtenu est une poudre métallique brillante cristalline, de couleur rouge violacé, non magnétique, de densité 770, à zéro. Il fond vers 1100°, vers 1400, il commence à se décomposer. Il répond à la formule NiSb.

— Etudes des tartrates d'amines grasses et aromatiques et à l'état de dissolution en se servant du pouvoir rotatoire. Note de MM. J. Minguin et Henri Wohlgemuth.

Le pouvoir rotatoire augmente graduellement, quand, à partir du sel acide, on introduit des quantités croissantes de bases ; puis, à un moment donné, la déviation devient constante, c'est-à-dire que le sel acide qui se forme au début est de moins en moins dissocié pour ne plus l'être à un moment donné. Si l'on met en conflit de l'acide tartrique et différentes bases aromatiques pour former les sels neutres, on remarque que le corps qui se dépose est identique au sel acide. Points de fusion, dosages d'azote, analyses complètes permettent de dire : il ne se forme pas de sels neutres. De plus, si l'on agite avec de l'éther la solution où devait se fermer le sel neutre, on recueille de la base non combinée. Ces sels acides se présentent sous la forme de cristaux bien nets qui se décomposent en fondant.

— Préparation des acides azoïques o-carbonylés Note de MM. Freundler et Sevestre.

Pour préparer les acides azoïques o-carboxylés on obtient des rendements satisfaisants en faisant réagir les amines aromatiques primaires sur les acides o-nitrosés ; ces derniers sont, en effet plus stables que le nitrobenzène. Ainsi l'acide o-nitrosobenzoïque et la p-chloraniline fournissent avec un rendement de 60 % de l'acide p-chlorobenzène azo-o-benzoïque. Les acides o-nitrosés nécessaires à ces conditions sont obtenus par la méthode de Bœyer, c'est-à-dire l'oxydation par le réactif de Caro (acide persulfurique).

— Sur la théorie de la préparation de la monométhylamine par les solutions d'acétamide bromée. Note de M. Maurice François.

Dans les solutions appelées solutions d'acétamide bromée qui servent à la préparation de la monométhylamine, il existe 1 molécule d'acide hypobromeux pour 1 molécule d'acétamide ; le brome n'existe qu'à l'état d'acide hypobromeux et à l'état libre. La production de la monométhylamine résulte donc de l'oxydation, par l'acide hypobromeux en présence de certaines conditions de température et d'alcalinité.

— Sur les matières humiques des charbons. Note de M. O. Boudouard.

La matière humique des charbons oxydés artificiellement contient moins de carbone, moins d'hydrogène et plus d'oxygène que celle préexistant dans les charbons naturels.

— Le Porphyre rouge antique. Note de M. Corryat.

Le porphyre rouge n'est pas comme on l'a cru jusqu'alors une roche distincte constituant un filon au milieu des pegmatites ; c'est un facies d'altération, d'une andésite amphibolique à hornblende, anté-

rieure au granite et s'élevant en neeks au milieu des schistes. De plus, il doit sa coloration non pas à la withamite, mais à la grande quantité d'hématite qui l'imprègne intimement.

— Contrôle quantitatif des travaux sur la chlorophylle. Note de M. Brdlik.

L'agitation des solutions alcooliques de chlorophylle avec le benzol, l'évaporation à basse température et le lavage de la chlorophylle brute à l'eau froide sont opportuns, tandis que les opérations ultérieures, consistant en évaporation à des températures plus élevées et en redissolutions dans différents liquides, sont nuisibles.

— Sur le mécanisme physiologique de la coloration des raisins rouges et de la coloration automnale des feuilles. Note de M. J. Laborde.

— Etude physiologique de quelques alcaloïdes et de la ciguë (Conium maculatum). Note de MM. J.-H. Albaharry et Loeffler.

— Nouvelle contribution à l'étude du sérum des animaux éthyroïdés. Note de M. L. Launoy.

— Note sur une carte indiquant la distribution océanographique des végétaux marins dans la région de Roscoff. Note de M. L. Joubin.

— Etudes sur le cancer des souris. Y a-t-il un rapport entre les différentes mutations connues chez les souris et la réceptivité à la greffe Note de MM. Cisenet et Mercier.

— Sur le bourgeonnement expérimental et spécialement la production d'une tête supplémentaire chez les Saccocirrus. Note de M. Aug. Michel.

— Sur l'âge des minerais de fer de la forêt de Lorges (Côtes-du-Nord). Note de M. F. Kerfome.

Tous les minerais de fer de la forêt de Lorges et ceux du Pas et de Bas-Vallon qui s'y rapportent appartiennent au Dévonien inférieur.

— Sur la répartition des Halobies dans le Péloponèse occidental. Note de M. de Negris.

— Effluves lumineux continus pendant un orage à l'île Lifon (Iles Loyalty). Note de M. Nicolas.

— Sur un genre particulier de fond marin dans l'étang de Than. Note de M. Sudry.

— Tremblements de terre à Constantine. Note de M. P. Martel.

— M. Hayot adresse une note intitulée : *Aéroplane à équilibre automatique.*

— MM. Tosi et Bellini adressent une note intitulée : *Les ondes dirigées en télégraphie sans fil.*

Séance du 30 novembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse ampliation du décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Bonty pour occuper, dans la Section de Physique, la place laissée vacante par le décès de M. H. Becquerel.

— M. le Président annonce en quelques mots la mort de M. Albert Gaudry.

— Caractères de la couche supérieure de l'atmosphère gazeuse du Soleil. Note de M. Deslandres.

— Sur la métamorphose des glucosides cyanhydriques pendant la germination. Note de M. Guignard.

Il résulte de cette note que l'acide cyanhydrique disparaît pendant la germination des graines qui en contiennent et les glucosides qui les produisent servent de substances nutritives à la plante.

— Sur le sucre total du sang. Note de MM. H. Lépine et Boulud.

Le sucre total du sang est constitué par le sucre virtuel et le sucre contenu dans l'extrait. Or, dans le sang du chien et de l'homme le sucre virtuel est, par rapport au sucre total, en proportion très considérable.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie du second fascicule du tome II de ses *Leçons de mécanique céleste* et de son ouvrage intitulé : *Sciences et Méthodes.*

M. Haton de la Goupillière fait hommage à l'Académie d'un mémoire qu'il vient de publier dans les *Annals scientificos da Academia polytechnica do Porto*, sous le titre de « Surfaces nautiloïdes ».

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie le décès de M. Fliche, correspondant pour la Section d'Economie rurale.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annals of The royal botanic garden of Calcutta*, vol. IV, Part II. Fresh Water Alyœ from Burma ;

2° *Account of the operations of the great trigonométrical Survey of India*, vol. XVII ;

3° *Joncées-Description et figures des Joncées de France, Suisse et Belgique*, par T. Husnat.

— Etude photographique de la Comète Morehouse (1908 C), obtenue à l'Observatoire de Juvisy. Note de MM Baldet et Quénisset.

— Sur les réseaux conjugués à invariants égaux. Note de M. Zitzeica.

— Sur la cyclide de Lie. Note de M. Demoulin.

Sur une méthode de M. Darboux. Note de M. Léopold Féjer.

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires d'ordre infini. Note de M. Lalesco.

— Le mouvement brownien et la formule d'Einstein. Note de M. Chaudesaigues.

Prenant comme point de départ l'hypothèse qui met la cause du mouvement brownien dans l'agitation moléculaire (Gony, 1888), Einstein est arrivé à établir une formule qui permet de caractériser l'activité du mouvement. Un grain de rayon a, situé dans un fluide ayant pour viscosité μ et pour température absolue T, subit en un temps t, parallèlement à une direction arbitrairement fixée, un déplacement dont le carré moyen doit vérifier l'équation :

$$\overline{\Delta x}^2 = t \frac{RT}{N} \frac{1}{2 \varpi a \mu}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($83{,}2.10^6$), N le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme quelconque. Cette formule paraît n'avoir été soumise qu'à une vérification précise qui lui a été défavorable. De nouvelles expériences faites avec des grains de rayon exactement connu ont donné des résultats conformes à la formule de Einstein. Du reste pour vérifier si la formule est complètement exacte, il suffit d'en tirer la valeur de N et comparer celle-ci aux valeurs actuellement le plus probables pour cette constante universelle. La moyenne trouvée est 64×10^{22}. M. Perrin a trouvé $70{,}5.10^{22}$, l'accord est très satisfaisant. Donc la formule de Einstein doit être regardée comme exacte.

— Chlorures et oxychlorures de thorium. Note de M. Ed Chauvenet.

Pour obtenir le chlorure de thorium anhydre d'nne manière facile, on fait agir le phosgène sur la thorine. Le chlorure ainsi obtenu se combine assez rapidement avec la vapeur d'eau atmosphérique. Quant au chlorure hydraté, il s'obtient en évaporant au bain-marie, puis dans une atmosphère sèche, jusqu'à poids constant, une solntion aqueuse du chlorure anhydre. Si on chauffe jusqu'à poids constant de 120° à 160° dans un courant de gaz HCl tout à fait sec le chlorure hydraté $ThCl^4.7H^2O$, on obtient l'oxychlorure $Th(OH)Cl^3H^2O$.

— Action du trichlorure d'antimoine sur le cobalt et sur ses alliages avec l'antimoine. Note de M. Ducelliez.

Il résulte de cette note que les deux antimoniures CoSb, $CoSB^2$ sont les seules combinaisons existant dans les alliages de cobalt et d'antimoine, le premier peut seul s'obtenir avec le trichlorure d'antimoine.

— Combinaison du silicium et de l'uranium Bi-siliciure d'uranium Si^2Vr. Note de M. Defacqz.

Le même procédé déjà employé pour les oxydes de molybdène et de tungstène, appliqué à celui de l'uranium, permet d'isoler une combinaison siliciée Si^2Vr. Il en résulte que les formules des siliciures de ces trois métaux correspondent à l'une des formules générales des siliciures des métaux du groupe du fer Si^2M.

— Sur la composition de colloïdes hydro-oxy-chloroferriques étudiée par la filtration en travers des membranes en collodion. Note de M. L. Michel.

Dans les colloïdes hydro-oxychloroferriques, on est en présence d'unités physiques où Cl et Fe entrent dans un rapport variable et qui peut être 1 : 1 et 1 : 2, 1 : 3, etc.

— Sur un mode de production des carbures éthyléniques à partir des éthers-sels. Note de M. Albert Colson.

Que l'on parte d'un éther aromatique, d'un éther gras, d'un éther minéral, une température élevée provoque le dédoublement de ces éthers en carbure éthylénique et en acide correspondant.

— Hydrogénation du triphénylméthane : tricyclohexylméthane. Note de M. Marcel Godchot.

La méthode de MM. Sabatier et Sauderens permet d'hydrogéner le triphénylméthane ; grâce à elle on a pu fixer 18 atomes d'hydrogène et on a obtenu le tricyclohexylméthane. Il suffit de faire passer un courant lent de vapeurs du triphénylméthane sur du nickel chauffé à 220°.

— Observation sur une note de M. L. Paris, sur la reproduction de la coloration bleue du saphir oriental. Note de M. A. Verneuil.

Il résulte de cette note que le saphir bleu obtenu par M. Paris n'est pas identique au saphir naturel, dans la composition duquel le cobalt n'a jamais été signalé. Du reste le fait signalé par M. Paris, que la coloration du cobalt ne se développe que dans l'alumine fondue et solidifiée à l'état amorphe, démontre que le saphir naturel incontestablement cristallisé ne peut être coloré par l'oxyde de cobalt et que les colorations bleues, obtenues par M. Paris, à l'aide des oxydes de chrome et de fer, dans cette alumine amorphe et calcaire, ne peuvent être considérées comme reproduisant la coloration du saphir oriental. La reproduction de cette gemme par fusion n'a donc pas été réalisée jusqu'à présent.

— Sur le gabbro et le minerai de fer du Joubrechkine kamen (Oural du Nord). Note de M. Louis Duparc.

— Effets comparés des sérums à minéralisation complexe et de l'eau salée sur les phénomènes d'excrétion et de nutrition Note de M. C. Fleig.

Les sérums à minéralisation complexe sont préférables à l'eau salée isotomique lorsqu'il s'agit d'accélérer la nutrition et la diurèse ; l'action dynamogénique plus marquée qu'ils exercent sur les échanges organiques et la facilité plns grande avec laquelle ils permettent l'excrétion par les divers émonctoires les différencient nettement du sérum physiologique ordinaire.

— Sur le chlorotropisme normal des Pagures. Note de M. Romuald Minkiewicz.

— Sur l'éblouissement. Note de M. Pierre Bonnier.

— Identification d'une empreinte de main ensanglantée sur un drap. Note de M. V. Balthazard.

— Sur le *Leucocytozoon* piroplasmoïde Ducloux, de la lymphangite épizootique des Equidés. Note de MM. A. Thiroux et A. Teppaz.

— Valeur thérapeutique du sulfate d'hordénine. Note de MM. Sabrazès et Guérive.

L'hordénine extraite des touraillons d'orge, en 1906, par M. Léger est la paraoxyphényléthyldiméthylamine ($C^{10}H^{15}AzO$). Le sulfate réussit dans les cas de diarrhée infantile, de diarrhées simples de l'adulte, il en est de même dans la dysenterie même des pays chauds, dans les dyspepsies avec stase ou hypersécrétion d'un suc plus ou moins acide. Ce sel agit d'une façon favorable, dans les dépressions du myocarde et les hyposystolies de causes diverses.

— Sur la biologie des Bradypodidés.

— Contribution à l'histoire géologique du Neckar et du Main Note de M. Eisenmenger et Mlle Duprat.

— Fouilles récentes exécutées dans la vallée de la Somme Note de M. Commont.

— Sur la distribntion des niveaux et des facies mésonummulitiques dans les Alpes. Note de M. Jean Boussac.

— Découverte de l'*Elephas Antiquus* à l'île de Délos (Cyclades). Note de M. Cayeux.

— Relief pyenométrique à travers la Manche. Note de M. Letalle.

— M A. Etève adresse une note *sur les mesures du coefficient de la résistance de l'air effectuées au moyen d'expériences faites en aéroplanes.*

— M. Nodon adresse une note *sur d'anciennes expériences de propulsion aérienne au moyen d'ailes mécaniques animées d'un mouvement rapide.*

— M. Albert Turpain adresse une note intitulée : *Les ondes dirigées en télégraphie sans fil.*

— M. Ch Tellier adresse une note : *Sur la production économique de la force motrice et du froid, au moyen de l'air comprimé isothermiquement.*

— M. Darget adresse une note intitulée : *Radioactivité humaine.*

LE PRIX NOBEL DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Le prix de chimie a été décerné à M. E. Rutherford, de Manchester, né, en 1871, à Nelson, en Nouvelle-Zélande. Depuis Fischer et Baeyer, les auteurs, auxquels pourra être attribué le prix de chimie pure, deviennent de plus en plus rares. C'est la chimie-physique qui, aujourd'hui, l'emporte de beaucoup et attire les recherches des savants. Aussi, c'est à ce titre que M. Rutherford reçoit le prix Nobel pour la chimie. Ses recherches, en effet, ont surtout porté, comme celles de M. et Mme Curie, sur les substances radioactives. Dès 1899, il montrait daus le *Philosophical Magazine*, où il a publié presque toutes ses recherches, que les rayons uraniques sont de nature complexe, et distinguait les rayons α et β. Il prouvait que les rayons β étaient 100 fois plus pénétrants que les rayons α, mais avaient un faible pouvoir ionisant. Il mesurait leur vitesse et le premier émit l'hypothèse que les particules α sont des atomes d'hélium qui portent deux charges électriques, ou autrement dit des atomes d'hélium ayant perdu deux électrons. Il étudia ensuite les produits de désagrégation du thorium. Si l'on fait passer de l'air sur certains sels de thorium, ce courant d'air entraîne un gaz radioactif, c'est l'émanation.

En se reportant au mémoire de W. Marckwald que nous avons publié dans le numéro de septembre 1908, on se rendra compte de l'importance des recherches de Rutherford dans le domaine de la radioactivité, et l'on verra que le prix Nobel pour la chimie-physique lui a été donné à juste titre.

Le prix Nobel pour la physique a été attribué à M. G. Lippmann, membre de l'Institut, aussi apprécié des savants que profondément inconnu de ce public qui autrefois, nous parlait sans cesse des *découvertes* de Berthelot et Moissan comme il l'aurait fait de l'affaire Steinheil.

Voici en quels termes, dans un nouveau journal qui vient de paraître, *La Technique moderne* (Dunod, éditeur), M. Marius Aubert, du Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne, apprécie le savant.

« Esprit observateur, le fait le plus banal est pour ce savant matière à conception créatrice ; c'est ainsi que quelques observations fortuites, faites en nettoyant du mercure, lui suggèrent le sujet d'une thèse remarquable sur la relation entre les phénomènes électriques et capillaires et lui permettent de doter les physiciens d'un nouvel électromètre d'une merveilleuse sensibilité.

Au cours de sa carrière féconde, M. Lippmann établit le principe de la conservation de l'électricité et en déduit l'existence de divers phénomènes, parmi lesquels celui de la contraction électrique des gaz, vérifié par Quincke. Presque en même temps, il propose aux techniciens un électrodynamomètre et un galvanomètre à mercure, et, pour déterminer l'ohm, une méthode très simple, n'exigeant aucun calcul de correction.

On lui doit la solution aussi complète qu'élégante du problème de la photographie en couleurs par la matérialisation des phénomènes d'interférence : il oblige la lumière à enregistrer ses vibrations dans une plaque sensible pour reconstituer dans leur mode naturel les nuances les plus complexes des couleurs.

Enfin, tout récemment, il indique la méthode qui permettra à la photographie de donner à l'observateur, par les épreuves réversibles donnant le relief, la sensation exacte de la réalité.

Ce qui caractérise l'œuvre tout entière du professeur Lippmann, c'est la simplicité de ses conceptions, la finesse d'esprit toute particulière dont elle est empreinte, et l'on peut lui appliquer, sans réserve, cette phrase de Balzac : « Tout ce que découvrent les hommes de génie est si simple que chacun croit qu'il l'aurait trouvé ; mais le génie a cela de beau, c'est qu'il ressemble à tout le monde et que personne ne lui ressemble. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 13 novembre 1908

Le Comité est saisi d'un ouvrage présenté au concours de 1909 ayant pour titre : « L'accumulateur au plomb », par M Georges Rosset. Ce travail est renvoyé à l'examen du Comité de Mécanique.

Une note de M. Edouard Kopp, sur l'emploi d'une émulsion d'huile de ricin comme substitut des sulforicinates en impression, est renvoyée à l'examen de M. Frey.

M. Robert Blondel donne lecture d'une étude très intéressante sur les altérations des tissus de soieries chargés, par M. Sisley de la maison Vulliard, Ancel et Cie, de Lyon.

Dans cette étude, l'auteur passe en revue les diverses causes d'altération des tissus de soie chargés ainsi que les moyens qu'il emploie pour empêcher ces altérations.

Le Comité prie M. Blondel de transmettre ses remerciements à M. Sisley pour la communication de son très complet et très intéressant travail. L'impression au Bulletin de cette étude est demandée, ainsi que le tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur.

Le Comité a reçu de M. A. Dubosc une lettre d'excuses de ne pouvoir assister à la séance pour lire son travail sur les terpènes. Vu l'heure avancée, la lecture de ce travail est remise à une séance ultérieure.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 806 **FÉVRIER** **Année 1909**

ANALYSES COMPARATIVES DE DIVERS ALCOOLS DISTILLÉS A L'AIR ET DANS LE VIDE

Par **M. Girard**
Directeur du Laboratoire Municipal

et **M. Chauvin**
Chimiste-Expert au Laboratoire Municipal.

Ce travail a pour but de rechercher si la distillation d'un alcool faite à basse température (20 à 35°) et sous pression réduite, donne, à l'analyse, des résultats différents de ceux obtenus en distillant à feu nu et au contact de l'air, ce même alcool ; et enfin si plusieurs distillations dans le vide donnent pour un même alcool des chiffres constants, pour un même groupe de corps dosés.

L'aspiration continue pouvant entraîner des vapeurs d'alcool, nous nous sommes inspirés de l'appareil industriel de M. Deroy pour établir un dispositif permettant de distiller dans un vide confiné.

PREMIÈRE PARTIE

Analyses comparatives d'un même alcool distillé à l'air et dans le vide.

Description de l'appareil ayant servi à distiller les alcools dans le vide :

Un ballon B de 500 centimètres cubes environ, surmonté d'un bouchon à l'émeri portant un renflement en olive. Ce bouchon est muni de 3 tubulures. L'une en entonnoir avec robinet rodé R^4 se prolongeant par un tube effilé arrivant au fond du ballon B.

Une deuxième tubulure droite servant à fixer un thermomètre à alcool T dont le réservoir est amené au niveau de la tubulure A.

Cette tubulure A coudée est jointe à un serpentin S par un tube à vide en caoutchouc, elle pénètre de 10 millimètres environ dans le tube en étain du serpentin à 4 spires.

Le tube du serpentin S est joint en *b* avec le tube en verre d'un ballon B′ (jaugé exactement au trait de 300 centimètres cubes à + 15° C), il doit pénétrer également de 10 millimètres dans ce tube en verre avec jonction de tube à caoutchouc à vide.

La tubulure C est munie d'un robinet rodé en verre R^3, elle vient déboucher dans le ballon B′ à la base du col dudit ballon, elle est taillée en biseau à son extrémité.

Le ballon B′ est fermé à l'aide d'un bouchon rodé, portant outre la tubulure C, une tubulure D, qui est reliée par un tube en verre, recourbé deux fois à angle droit, ce tube vient déboucher dans un flacon F′ de 250 centimètres cubes. La jonction de la tubulure et du tube est faite avec un tube en caoutchouc à vide.

Le flacon F′ est muni d'un bouchon en caoutchouc à 3 trous, par lesquels passent :
1° Le tube E ; 2° un manomètre M′ ; 3° un tube en verre K.

En G un tube en verre à 3 branches.

La partie inférieure porte un robinet en cuivre R″. La partie de gauche est reliée au tube K, et celle de droite à un robinet en cuivre R′.

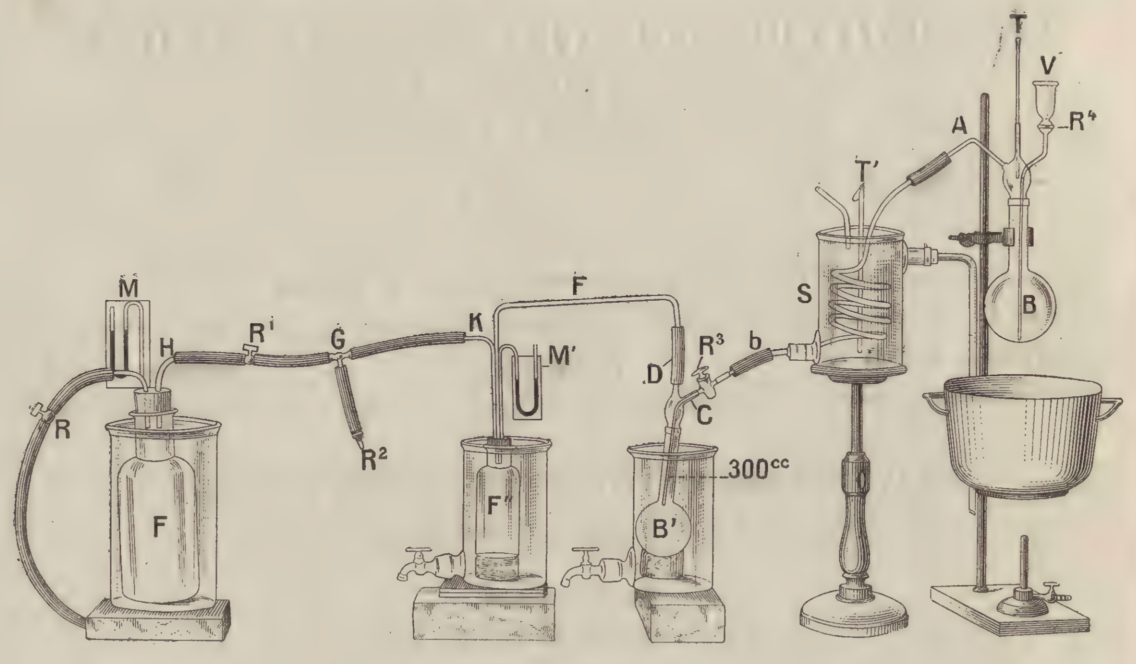


Fig. 1.

Le robinet R″ sert à la rentrée de l'air dans l'appareil.

Le robinet R′ est relié à un tube en verre à angle droit avec le flacon F.

Ce flacon F a une contenance de 3 litres, il est muni d'un bouchon en caoutchouc à 3 trous.

Par l'un arrive le tube à angle droit H, par le deuxième un manomètre M et le troisième un tube à angle droit, lequel est joint par un tube en caoutchouc à vide à un robinet en cuivre R.

Ce robinet R est relié par un tube en plomb à une trompe à eau qui sert à faire le vide.

Marche de l'appareil.

On introduit dans le ballon B, 300 centimètres cubes de l'alcool à distiller, mesurés exactement à + 15° C., on rince le ballon mesureur avec 20 centimètres cubes d'eau distillée, que l'on ajoute à l'alcool contenu dans le ballon B.

On ferme le robinet en verre R^4, on remplit aux 3/4 l'entonnoir V avec de l'eau distillée.

L'on fait passer un courant d'eau rapide dans la cuve du serpentin S, de manière que le thermomètre T′ ne marque jamais plus de 15° C., pendant toute la durée de l'opération.

Le ballon B′ et le flacon F′ sont mis chacun dans une grande conserve en verre, munie à la partie inférieure d'une tubulure avec robinet en étain (ce robinet sert pour faire écouler le liquide provenant de la fonte de la glace en présence du sel). Le ballon B′ et le flacon F′ sont entourés d'un mélange de glace et de sel. La température de ce milieu varie entre — 12° et — 13° C.

L'on ferme alors les robinets R^3 — R^2 — R^1, l'on ouvre le robinet R, et à l'aide de la trompe à eau, on fait le vide dans le flacon F.

Une fois le vide obtenu dans ce flacon F, on ferme le robinet R et l'on ouvre R′, l'équilibre s'établit entre F, F′ et B′, l'on ferme R′, on ouvre R, le vide se refait en F. L'on recommence cette manœuvre jusqu'à ce que le vide soit fait en F — F′, B′.

A ce moment l'on ferme R et l'on ouvre le robinet de verre R^3.

L'égalité de vide se fait en F — F′ — B′ et B.

L'on ferme R′, on ouvre R, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le vide soit fait en F — F′ — B′ et B.

La distillation commence sans que l'on aie le besoin de chauffer B.

En opérant ainsi, le ballon B n'est jamais en communication directe avec la trompe à vide.

L'intermédiaire est le flacon F.

A ce moment, où commence la distillation, le thermomètre T marque de 20° à 22° C.

Le ballon B est mis dans une marmite en fonte contenant de l'eau à 25°-30°, de manière que le niveau du liquide alcoolique contenu dans le ballon B, soit au-dessous du niveau de l'eau de la marmite.

L'on chauffe très légèrement, à l'aide d'un bec de Bunsen, de manière à ce que le thermomètre T se maintienne entre 22° et 25°, pendant le premier tiers de la distillation.

L'on surveille attentivement le manomètre M', dès que le vide tend à diminuer, on recommence la manœuvre ci-dessus (fermant R, ouvrant R' pour rétablir le vide en F' — B' et B.

Lorsque tout l'alcool contenu dans le liquide du ballon B est distillé entraînant avec lui les impuretés qui y sont contenues, l'on est obligé d'augmenter la température du ballon B et de rétablir plus souvent le vide.

Lorsque l'opération est bien conduite, la température de 35° C. à 38° C. n'est obtenue comme maximum qu'avec la fin de la distillation.

Lorsque le liquide condensé arrive au niveau du col du ballon B', l'on arrête l'opération de la manière suivante :

On éteint le bec Bunsen, l'on descend la marmite qui sert à chauffer B, les robinets R et R' étant fermés, on ouvre doucement le robinet R^2.

La rentrée d'air se fait dans F' — B' et B.

Le liquide résiduaire restant dans le ballon B monte jusqu'au robinet en verre R^4. L'on ouvre ce robinet, l'eau distillée contenue dans l'entonnoir V s'écoule par le tube effilé, en le lavant, dans le ballon B.

Au bout de quelques instants, l'on enlève le ballon B' et le flacon F^1 de leurs milieux réfrigérants on lave à l'eau distillée les bouchons de F^1 et B', et on les essuie avec du papier de soie.

Le flacon F' ne doit pas contenir plus de 1 à 2 centimètres cubes de liquide.

Dans le flacon F, il n'y a aucune trace de condensation, même après 30 à 40 distillations successives.

L'on verse le liquide F' dans le ballon B', on le rince avec quelques centimètres cubes d'eau distillée que l'on ajoute au ballon B'

Il doit rester après cette opération 3 à 4 centimètres cubes de vide, entre le liquide et le trait; 300 centimètres cubes.

L'on bouche avec un bouchon en liège, et l'on met le ballon B' dans une cuve à eau courante à + 15° C.

Quand le liquide du ballon B' a atteint cette température de + 15°, on fait la jauge à 300 centimètres cubes et l'on en prend le titre alcoolique à + 15°.

Pour le résidu de la distillation, on lave extérieurement le tube effilé avec de l'eau distillée; on verse tout le liquide du ballon B dans un ballon jaugé 300 centimètres cubes, on rince B, on réunit tous les lavages dans le ballon de 300 centimètres cubes, on amène la température à + 15° C., on fait la jauge à 300 centimètres cubes, on agite énergiquement, et sur une prise d'essai de 25 centimètres cubes de ce liquide l'on fait l'acidité du résidu avec la solution N/10 de potasse, avec la table *ad hoc* on a l'acidité du résidu en grammes par litre.

Examen des résultats obtenus.

Degré alcoolique. — Si la distillation dans le vide est bien conduite, l'on obtient le même degré dans les deux cas. On pourrait même avoir 1/10 de degré en plus dans le vide.

Degré Savalle. — Dans tous les cas il ne change pas.

Acidité. — La somme des acidités du résidu et du distillat est toujours supérieure à l'acidité totale (liquide primitif), pour la distillation à l'air.

Pour la distillation dans le vide cette somme se rapproche de l'acidité totale du liquide primitif, et si la distillation a été régulière, elle lui est égale.

Aldéhydes. — La quantité d'aldéhydes est toujours supérieure pour la distillation à l'air à celle trouvée dans la distillation dans le vide.

Furfurol. — La quantité trouvée est la même pour les deux genres de distillation et pour tous les liquides (cognac, rhum, marc, kirsch).

Ethers. — Dans les cognacs l'on trouve plus d'éthers pour la distillation à l'air que pour celle dans le vide (de 1 à 1,2) Pour les rhums, au contraire, il y a une tendance en sens opposé, le vide donnant plus d'éthers que l'air.

Les marcs se comportent comme les cognacs (de 1 à 1,3).

Quant aux kirschs, ils se comportent plutôt comme les rhums, l'on trouve plus d'éthers dans le vide que dans l'air.

Nota. — Il y aura lieu ultérieurement, en dosant l'acide cyanhydrique avant et après la distillation dans le vide, de voir s'il faut lui attribuer cette augmentation d'éthers.

Alcools supérieurs. — Ne change pas dans les deux cas et pour tous les liquides.

TABLEAU I. — COGNACS

	Cognac (1)				Cognac vieux				Cognac supérieur			
	Vide		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C.	0,95228		0,95228		0,94872		0,94872		0,95499		0,95499	
Alcool °/0 en volume	41,2		40,5		42,8		42.9		39.2		39,3	
Extrait en grammes par litre	7,720		7,720		4,960		4,960		0,468		0,468	
Couleur	tanin caramel		tanin caramel		tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence		traces		traces	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	3°		3°		1°		1°		4°		4°	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liqueur primitive	456,0	110 6	456,0	112,5	480,0	112,1	480,0	111,8	288,0	73,4	288,0	73,2
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	253,3	61,4	217,1	53.6	217,4	50,7	205,4	47,8	438,2	111,7	418,4	106,4
Furfurol	6.6	1,6	6,5	1.6	5,8	1,3	5,8	1,3	8,1	2,0	8,1	2,0
Ethers (acétate d'éthyle)	739,2	179,4	563,2	139,3	1 548,8	361,8	1 355,2	315,8	2 200,0	561,2	1 760,0	447,8
Alcools supérieurs (acétate isobutylique)	463,5	112,5	471,8	116,5	145,5	34.0	163,0	38,0	401,8	102.5	399,9	102,0
COEFFICIENT d'impuretés		465,5		423,5		559.9		514,7		850,8		731,4
Acidité (résidu de la distill. ramené au vol prim.; ac. acét. par l.)	336,0		384,0		312,0		288,0		384,0		216,0	
Acidité du distillat (acide acétique par litre)	204,0		120,0		264,0		216,0		144,0		120,0	
TOTAL	540,0		504,0		576,0		504,0		528,0		336,0	
Rapport : alcools supérieurs/éthers	0,62		0,82		0,09		0,12		0,18		0,22	
Somme : alcools supérieurs + éthers	291,9		255,8		395,8		353,8		663,7		549,8	

(1) Ce cognac a été distillé dans un appareil tenant imparfaitement le vide.

TABLEAU I. — Cognacs (*suite*)

	Cognac				Cognac				Cognac vieux			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C.	0,95244		0,95244		0,95499		0,95499		0,94872		0,94872	
Alcool °/₀ en volume	40,7		40,6		42,5		42,5		44,4		44,5	
Extrait en grammes par litre	19.560		19,560		4,080		4,080		10 840		10.840	
Couleur	tanin caramel		tanin-caramel		tanin		tanin		tanin caramel		tanin-caramel	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	3°,5		3°,5		5°		5°		7°,5 rouge		7°,5 rouge	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liqueur primitive	240,0	58,9	240,0	60,0	384,0	90,3	384,0	90.3	384,0	86,4	384,0	86,2
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	146,2	35,9	132,5	33,1	102,9	24,2	86,4	20,3	305,4	68,7	271,6	60,8
Furfurol	3,4	0,8	3,5	0,8	8,2	1,9	8,2	1,9	15,3	3,4	15,8	3,5
Ethers (acétate d'éthyle)	1 179,2	289,6	1 003,2	250,8	844,8	198 7	704.0	165,6	968,0	218.0	950,4	213,5
Alcools supérieurs (acide isobutylique)	460,0	113,0	464,0	116,0	518,5	122,0	633,4	125,5	466,2	105,0	494,0	111,0
Coefficient d'impuretés		498,2		460.7		437,1		403.6		481,5		475,0
Acidité (résidu de la distill. ramené au vol. prim. ; ac. acét. par l.).	192,0		216,0		336,0		264,0		384,0		264,0	
Acidité du distillat en acide acétique par litre	168.0		96,0		192,0		144.0		192,0		120 0	
Total	360,0		312,0		528,0		408,0		576,0		384,0	
Rapport : alcools supérieurs/éthers	0,39		0,41		0,61		0,75		0,48		0,51	
Somme : alcools supérieurs + éthers	402,6		366,8		320,7		291,1		333,0		324,5	

TABLEAU II. — Rhums

	Rhum (1)				Rhum				Rhum			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C.	0,94705		0,94705		0,95148		0,95148		0,94291		0,94291	
Alcool °/0 en volume	45,6		44,6		42,5		42,8		48,2		48,1	
Extrait en grammes par litre	11,400		11,400		10,760		10,760		15,520		15,520	
Couleur	tanin-caramel		tanin caramel		tanin-caramel		tanin-caramel		tanin caramel		tanin-caramel	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	6° rouge		5°,5 rouge		6° rouge		6° rouge		7°,5 rougr		7°,5 rouge	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°	par litre	°/0 alcool à 100°
Acidité de l'acide acétique sur liqueur primitive	1 224,0	268,4	1 224,0	278,1	1 008,0	237,1	1 008,0	235,5	913,0	189,0	913,0	189,6
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	391,9	85,9	428,3	96,4	317,5	74,7	268,9	62,8	343,9	71,3	302,8	62,9
Furfurol	9,9	2,1	11,3	2,5	13,5	3,1	13,4	3,1	9,4	1,9	9,4	1,9
Ethers acétate d'éthyle)	1 126,4	247,0	1 144,0	260,0	1 513,6	356,1	1 460,3	343,0	1 249,6	259,2	1 267,2	263,4
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	433,2	95,0	379,1	85,0	311,3	85,0	372,4	87,0	617,0	128,0	610,9	127,0
Coefficient d'impuretés		698,4		722,0		756,0		731,4		649,4		644,8
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	774,0		840,0		528,0		456,0		528,0		528,0	
Acidité du distillat en acide acétique	612,0		456,0		624,0		432,9		504,0		480,0	
Total	1 386,0		1 296,0		1 152,0		888,9		1 032,0		1 008,0	

(1) Ce rhum a été distillé dans un appareil tenant imparfaitement le vide.

TABLEAU II. — Rhums (*suite*)

	Rhum				Rhum				Rhum			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C	0,94020		0,94020		0,94987		0,94987		0,94705		0,94705	
Alcool °/₀ en volume	48,6		48,7		42,3		42,1		46,4		46,5	
Extrait en grammes par litre	10,160		10,160		5,240		5,240		19,640		19,640	
Couleur	tanin-caramel		tanin-caramel		tanin-caramel		tanin caramel		tanin caramel		tanin-caramel	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	8°,5		8°,5		4° rouge		4° rouge		8°,5		8°,5	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité de l'acide acétique sur liqueur primitive	696,0	143,2	696,0	142,9	744,0	175,8	744,0	176,7	864,0	186,2	864,0	185,8
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	428,3	88,1	365,7	75,0	536,9	126,9	414,3	98,3	401,1	86,4	389,5	83,7
Furfurol	11,8	2,4	11,8	2,4	7,1	1,6	7,1	1,6	11,9	2,5	11,9	2,5
Ethers (acétate d'éthyle)	1 249,6	257,1	1 144,0	235,5	1 636,8	386,9	2 006,4	476,5	1 760,0	379,3	1 936,0	416,3
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	857,8	176,5	718,4	147,5	245,4	58,0	269,5	64,0	487,2	105,8	497,6	107,0
Coefficient d'impuretés		667,3		603,3		749,2		817,1		760,2		795,3
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	384,0		408,0		336,0		504,0		408,0		456,0	
Acidité du distillat en acide acétique	312,0		632,0		480,0		240,0		288,0		408,0	
Total	696,0		1 040,0		816,0		744,0		696,0		864,0	

TABLEAU III. — Marcs

	Marc (1)				Marc de Bourgogne				Marc du Clos X			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C	0,94822		0,94822		0,93320		0,93320		0,95052		0,95052	
Alcool $^0/_0$ en volume	41,8		41,8		50,6		50,6		40,2		40,2	
Extrait en grammes par litre	0,760		0,760		0,840		0,840		1,400		1,400	
Couleur	tanin		tanin		tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	—		—		—		—		—		—	
Degré Savalle sur alcool camené à 50°	9°		8°,5		12° rouge		12° rouge		4°		4°	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liqueur primitive	816,0	192,9	816,0	195,2	792,0	156,5	792,0	156,5	696,0	173,1	696,0	173,1
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	2 017,6	476,9	1 380,3	330,2	3 590,5	709,5	3 438,8	679,6	1 680,3	417,9	1 466,4	364,7
Furfurol	3,5	0,8	3,0	0,7	7,1	1,4	7,1	1,4	1,2	0,3	1,2	0,3
Ethers (en acétate d'éthyle)	1 760,0	416,0	1 672,0	400,0	1 760,0	347,8	1 672,8	330,5	1 020,8	253,9	1 144,0	284,5
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	486,5	115,0	465,3	110,0	1 619,2	320,0	1 619,2	320,0	321,6	80,0	321,6	80,0
Coefficient d'impuretés		1 201,6		1 036,1		1 535,2		1 488,0		925,2		902,6
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	432,0		360,0		384,0		480,0		192,0		360,0	
Acidité du distillat en acide acétique	480,0		504,0		432,0		312,0		480,0		312,0	
Total	912,0		864,0		816,0		792,0		672,0		672,0	

(1) Ce marc a été distillé dans un appareil tenant imparfaitement le vide.

TABLEAU III. — Marcs (*suite*)

	Eau-de-vie de marc de Bourgogne				Marc				Marc			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C	0,93686		0,93686		0,94344		0,94344		0,93761		0,93761	
Alcool $^0/_0$ en volume	48.7		48.5		45,6		45,7		48,3		48,3	
Extrait en grammes par litre	0,960		0,960		3,480		3,480		1,080		1,080	
Couleur	tanin		tanin		tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	—		—		présence		présence		traces		traces	
Degré Savalle sur alcool ramené à 50°	13° rouge		13° rouge		13° rouge		13° rouge		7°,5 rouge		7°,5 rouge	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liqueur primitive	480,0	98.5	480,0	98,9	696,0	152,6	696,0	152,2	600,0	124,2	600,0	124,2
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	507,8	104,2	403,7	83,2	4 857,6	1 065,2	4 073,7	891,4	2 389 7	494,7	1 974,1	408.7
Furfurol	3,6	0,7	3,6	0,7	4.2	0,9	4,2	0,9	2,1	0.4	2,1	0,4
Ethers (en acétate d'éthyle)	1 760,0	361,4	1 302.4	268,5	2 041,6	447.7	1 760,0	385,1	897,6	185,8	844.8	174.9
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	1 383,1	284,0	1 377,4	284,0	1 194,7	262 0	1 197,3	262,0	516,8	107,0	507,2	105,0
Coefficient d'impuretés		848,8		735,3		1 928,4		1 691,6		912,1		813,2
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	216,0		216,0		288,0		264,0		240,0		264,0	
Acidité du distillat en acide acétique	336,0		264,0		456,0		408,0		408,0		336,0	
Total	552,0		480,0		744,0		672,0		648,0		600,0	

TABLEAU IV. — Kirschs

	Kirsch pur vieux (1)				Kirsch (Baden)				Kirsch (Luxeuil)			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C	0,93437		0,93437		0,95116		0,95116		0,93591		0,93591	
Alcool °/₀ en volume	50,4		49,3		40,5		40,5		49,2		49,2	
Extrait en grammes par litre	0,160		0,160		0,320		0,320		0,120		0,120	
Couleur	—		—		—		—		—		—	
Matières réductrices	—		—		—		—		—		—	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	5°		4°,5		1°		1°		6°,5		6°,5	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité (acide acétique sur liqueur primitive)	960,0	190,6	960,0	194,7	168,0	41,4	168,0	41,4	600,0	121,9	600,0	121,9
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	241,8	17,9	167,6	33,9	66,0	16,2	46,5	11,4	160,3	32,5	114,5	23,2
Furfurol	6,0	1,1	6,6	1,3	4,9	1,2	4,9	1,2	8,1	1,6	8,1	1,6
Ethers (acétate d'Ethyle)	1 513,6	300,3	1 478,4	299,8	827,2	215,3	1 548,8	308,3	2 076,8	422,1	1 672,0	339,8
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	574,6	114,0	529,9	107,5	109,4	27,0	109,4	27,0	605,2	123,0	605,2	123,0
Coefficient d'impuretés		623,9		637,2		301,1		389,3		701,1		609,5
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif (en acide acétique)	408,0		624,0		168,0		96,0		312,0		384,0	
Acidité du distillat en acide acétique	588,3		444,0		120,0		72,0		408,0		216,0	
Total	996,3		1 068,0		288,0		168,0		720,0		600,0	
Acide cyanhydrique en milligrammes par litre	53		53		10		10		56		56	
Aldéhyde benzoïque	traces		traces		traces		traces		traces		traces	

(1) Ce kirsch a été distillé dans un appareil tenant imparfaitement le vide.

TABLEAU IV. — Kirschs (*suite*)

	Kirsch de Fougerolles				Kirsch de la Forêt Noire				Kirsch X			
	Air		Vide		Air		Vide		Air		Vide	
Densité à + 15° C.	0,93495		0,93495		0,93398		0,93398		0,94183		0,94183	
Alcool $^0/_0$ en volume	49,7		49,7		50,2		50,2		46,5		46,3	
Extrait en grammes par litre	0,080		0,080		0,080		0,080		3,320		3,320	
Couleur	—		—		—		—		—		—	
Matières réductrices	—		—		—		—		—		—	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	5°		5°		4°		4°		2°		2°	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité (acide acétique) sur liqueur primitive	960,0	195,1	960,0	195,1	480,0	95,6	480,0	95,6	288,0	61,9	288,0	62,2
Aldéhydes (aldéhyde acétique	207,4	41,7	126 9	25,7	126,4	25,1	76,3	15,2	119,0	25,5	82,5	17,8
Furfurol	9,1	1,8	9,1	1,8	9 0	1,7	9,0	1,7	6,3	1,3	6,3	1,3
Ethers (acétate d'éthyle)	2 200,0	442,6	2 587,2	520,5	1 478,4	294,5	1 760,0	350,5	1 548,8	333,0	1 760,0	380,1
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	459,7	92,5	459,7	92,5	341,4	68,0	341,4	68,0	218,6	47,0	217,6	47,0
Coefficient d'impuretés		773,7		835,6		484,9		531,0		468,7		508,4
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif (en acide acétique)	528,0		648,0		216,0		216,0		240,0		96,0	
Acidité du distillat en acide acétique	552,0		312,0		316,0		288,0		192,0		216,0	
Total	1 080,0		960,0		532,0		504,0		432,0		312,0	
Acide cyanhydrique en milligrammes par litre	62		62		31		31		29		29	
Aldéhyde benzoïque	traces		traces		traces		traces		traces		traces	

Rapport alcools supérieurs + éthers. — De ce qui précède, il résulte donc forcément pour les cognacs (diminution d'éthers dans le vide), un rapport plus grand pour le vide que pour l'air.

Somme (alcools supérieurs + éthers). — Pour les mêmes raisons, cette somme est plus faible pour le vide que pour l'air.

Nous avons voulu essayer de modifier la distillation à l'air en ce qui concerne la manière de recueillir le liquide distillé.

L'appareil qui nous a servi est celui employé au Laboratoire Municipal, lequel permet de conduire quatre distillations en même temps.

Le refrigérant étant constitué par un tube en verre avec olives, dans un réservoir en cuivre, permettant de faire circuler une grande quantité d'eau.

Le liquide condensé arrive par un tube effilé, la partie effilée ayant une longueur de 7 à 8 centimètres.

Nous avons opéré avec 300 centimètres cubes de liquide alcoolique, exactement jaugés, puis versés dans un ballon de 500 centimètres cubes. Les ballons de 300 centimètres cubes ont été rincés chacun avec 20 centimètres cubes d'eau distillée qui ont également versés dans les ballons de 500 centimètres cubes.

Dans le premier cas, le tube effilé amenant l'alcool condensé débouchait au fond du ballon jaugé de 300 centimètres cubes.

Dans le deuxième cas le tube effilé plongeait dans 10 centimètres cubes d'eau distillée, et dans le troisième cas, le tube effilé plongeait dans 10 centimètres cubes d'eau distillée, mais le ballon récepteur de 300 centimètres cubes se trouvait refroidi à — 12° — 13° C. par un mélange de glace et de sel marin.

Pour le quatrième cas, la distillation avait lieu dans le vide, de la même manière qui a été décrite au commencement de ce travail

Les résultats de ces quatre analyses sont mentionnés dans les tableaux V, VI, VII, VIII.

Si nous examinons ces résultats, nous remarquons :

Cognac

Degré alcoolique. — Ne change pas.

Degré Savalle. — Ne change pas.

Acidité. — La somme des acidités (résidu et distillat) est pour le cognac dans les trois opérations à l'air plus grande que dans le vide, et supérieure à l'acidité totale du liquide primitif.

Aldéhydes. — Dans les trois opérations à l'air, les chiffres trouvés sont à peu près égaux, avec une très petite différence en moins pour le tube plongeant dans l'eau et refroidi, le chiffre trouvé pour le vide est plus faible que pour les opérations à l'air.

Furfurol. — Ne change pas dans les quatre cas.

Ethers. — Quatre chiffres différents, la distillation dans le vide donnant toujours un chiffre plus faible.

Alcools supérieurs. — Les mêmes résultats.

Rapport alcools supérieurs + éthers. — Maximum pour le deuxième cas, minimum pour le premier et le troisième.

Somme alcools supérieurs + éthers. — Maximum troisième cas, minimum pour le vide.

Rhum

Degré alcoolique. — Ne change pour ainsi dire pas.

Degré Savalle. — Le même dans les quatre cas.

Acidité. — La somme des acidités (résidu et distillat) donne pour l'air trois chiffres différents. Maximum, premier tube. Minimum, deuxième tube. Le troisième tube air donne une somme égale à celle du vide et à celle de l'acidité totale primitive.

Aldéhydes. — Le chiffre du vide est toujours plus faible, pour l'air, les chiffres vont en diminuant (1er, 2e, 3e tubes).

Furfurol. — Ne change pas dans les quatre cas.

Ethers. — Minimum pour le premier tube, maximum pour le deuxième tube, le vide donne un chiffre plus grand que pour le premier tube.

Alcools supérieurs. — Premier tube et vide, presque le même chiffre. Minimum pour le troisième tube.

TABLEAU V. — Cognac

	Air		Air		Air		Vide	
	Tube arrivant au fond du ballon vide		Tube plongeant dans 10 c. c d'eau distillée		Tube plongeant dans 10 c. c d'eau distillée dans un mélange de glace et sel		Condensation dans un ballon refroidi par mélange de glace et sel	
Densité à 15° centigrades	0,93495		0,93495		0,93495		0,93495	
Alcool $^0/_0$ en volume	50,5		50,5		50,5		50,5	
Extrait en grammes par litre	6.040		6,040		6,040		6.040	
Couleur	tanin-caramel		tanin-caramel		tanin-caramel		tanin-caramel	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	7°		7°		7°		7°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liquide primitif.	432,0	85,5	432,0	85,5	432,0	85,5	432,0	85,5
Aldéhydes (en aldéhyde acétique)	232,2	45,9	232.2	45,9	212,0	41,9	194.3	38,4
Furfurol	6,6	1,3	6,6	1,3	6.6	1,3	6.6	1,3
Ethers (en acétate d'éthyle)	1 654,4	327,6	1 284,8	254,4	1 584,0	313,6	1 372,8	271,8
Alcools supérieurs (en alcool isobutylique)	618,6	122,5	618,6	122,5	618,6	122,5	631,6	125,0
Coefficient d'impuretés		582 8		509 6		564,8		522,0
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	312,0		288,0		312,0		264,0	
Acidité du distillat en acide acétique	144.0		192,0		192,0		168,0	
Total	456,0		480,0		504,0		432,0	
Rapport : alcools supérieurs/éthers	0,37		0,48		0,39		0,45	
Somme : alcools supérieurs + éthers	450,1		376,9		436,1		396,8	

TABLEAU VI. — Rhum

	Air		Air		Air		Vide	
	Tube arrivant au fond du ballon vide		Tube plongeant dans 10 c c d'eau distillée		Tube plongeant dans 10 c c d'eau distillée dans un mélange de glace et sel		Condensation dans un ballon refroidi par mélange de glace et sel	
Densité à + 15° centigrades	0,94361		0,94361		0,94361		0,94361	
Alcool $^0/_0$ en volume	46,6		46,9		46,6		46,6	
Extrait en grammes par litre	8,640		8,640		8.640		8,640	
Couleur	tanin caramel		tanin-caramel		tanin caramel		tanin-caramel	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur alcool ramené à 50°	7°		7°		7°		7°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liquide primitif.	672,0	144,2	672,0	143,2	672,0	144,2	672,0	144,2
Aldéhydes (aldéhyde acétique)	404,6	86.8	380,9	81,2	383 3	82,1	339,9	72,9
Furfurol	11,8	2,5	11,8	2,5	11,8	2,5	11,8	2,5
Ethers (en acétate d'éthyle)	744.4	166,1	985.6	210,1	915,2	196 2	968.0	207.7
Alcools supérieurs (alcool isobutylique)	591,8	127,0	511,1	117,5	477,6	102,5	575,5	123,5
Coefficient d'impuretés		526,6		554 5		527,6		550 8
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	312,0		240,0		264,0		384.0	
Acidité du distillat en acide acétique	408,0		408,0		408,0		288,0	
Total	720,0		648,0		672,0		672,0	

TABLEAU VII. — Marc (les quatre analyses sur le même marc)

	Air		Air		Air		Vide	
	Tube arrivant au fond du ballon vide		Tube plongeant dans 10 c c d'eau distillée		Tube plongeant dans 10 c. c. d'eau distillée dans un mélange de glace et sel		Condensation dans un ballon refroidi par mélange de glace et sel	
Densité à + 15° centigrades	0,94093		0,94093		0,94093		0,94093	
Alcool $^0/_0$ en volume	46,5		46,7		46,8		46,6	
Extrait en grammes par litre	1,720		1.720		1,720		1,720	
Couleur	tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	traces		traces		traces		traces	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	11°		11°		11°		11°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liquide primitif.	376,0	123,8	576,0	123,3	576,0	123,0	576,0	123,6
Aldéhydes (en aldéhyde acétique)	3 516.5	756.2	3 269,6	700,1	3 386,3	723,5	3 371,9	723,5
Furfurol	3,2	0,7	3,2	0.7	3,2	0,7	3,2	0,7
Ethers (en acétate d'éthyle)	1 408,0	302,7	1 566,4	335,4	1 601,6	342,2	1 390,4	298,3
Alcools supérieurs en alcool isobutylique)	939,3	202,0	957,4	205.0	945,4	202,0	964,6	207,0
Coefficient d'impuretés		1 385,4		1 364.5		1 391,4		1 353,1
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	216,0		216,0		240,0		360,0	
Acidité du distillat en acide acétique.	384,0		384,0		360.0		216,0	
Total	600,0		600,0		600,0		576,0	

TABLEAU VIII. — Kirsch (les quatre analyses sur le même kirsch)

	Air		Air		Air		Vide	
	Tube arrivant au fond du ballon vide		Tube plongeant dans 10 c. c. d'eau distillée		Tube plongeant dans 10 c. c. d'eau distillée dans un mélange de glace et sel		Condensation dans un ballon refroidi par mélange de glace et sel	
Densité à + 15° centigrades	0,94093		0,94093		0,94093		0,94093	
Alcool $^0/_0$ en volume	46 7		46,7		46,7		46,7	
Extrait en grammes par litre	0,880		0,880		0,880		0,880	
Couleur	—		—		—		—	
Matières réductrices	traces		traces		traces		traces	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	30		30		30		30	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°	par litre	$^0/_0$ alcool à 100°
Acidité en acide acétique sur liquide primitif.	744.0	159,3	744,0	159,3	744,0	159,3	744,0	159,3
Aldéhydes (en aldéhyde acétique)	218,1	46,7	218,1	46,7	191,2	40,9	129,2	27,6
Furfurol	5,4	1,1	5,4	1,1	5,4	1,1	5.4	1,1
Ethers (en acétate d'éthyle)	1 760,0	376,8	2 076,8	441,1	2 006,4	429,7	1 848,0	393,5
Alçools supérieurs (en alcool isobutylique)	345,6	74,0	397,0	85,0	397,0	85,0	338,6	72,5
Coefficient d'impuretés		657,9		733,2		716,0		654,0
Acidité du résidu de la distillation ramené au volume primitif en acide acétique	336,0		288,0		336,0		456,0	
Acidité du distillat en acide acétique	432,0		480,0		432,0		288.0	
Total	768,0		768,0		768,0		744,0	
Acide cyanhydride en milligrammes $^0/_{00}$	32		32		32		32	
Aldéhyde benzoïque	traces		traces		traces		traces	

TABLEAU IX. — Cognac

(Dans le vide)

Densité à + 15° centigrades	0,94147		0,94147		0,94147		0,94147		0,94147		0,94147	
Alcool °/₀ en volume	46,2		46,6		46,5		46,5		46,4		46,1	
Extrait en grammes par litre	0,240		0,240		0,240		0,240		0,240		0,240	
Couleur	tanin		tanin		tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	traces		traces		traces		traces		traces		traces	
Deg. Savalle (sur alc. ramené à 50°)	4°		4°		4°		4°		4°		4°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	°/₀ alc. à 100°	par litre	°/₀ alc. à 100°	par litre	°/₀ alc. à 100°	par litre	°/₀ alc. à 100°	par litre	°/₀ alc. à 100°	par litre	°/₀ alc. à 100°
Acidité (en acide acétique)	216,0	46,7	216,0	46,3	216,0	46,4	216,0	46,4	216,0	46,5	216,0	46,8
Aldéhydes (en ald. acétique)	288,8	62,5	280,5	60,1	259,7	55,8	259,7	53,6	233,1	50,2	234,6	50,8
Furfurol	6,5	1,4	6,5	1,3	6,7	1,4	6,7	1,4	6,0	1,2	6,0	1,3
Ethers (en acétate d'éthyle)	812,4	175 8	932.8	200,1	827,2	177,8	950.4	204 3	915,2	197,2	968.0	209,9
Alcools sup. (en alc. isobutylique)	589,1	127,5	596,5	128,0	592,9	127.5	597,5	128.5	593,9	128,0	587,8	127,5
Coefficient d'impuretés		413,9		435,8		408.9		434,2		423,1		436.3
Acid. du résidu de la distil. ramené au volume primitif (en ac. acét.)	0,0720		0,0720		0,0720		0,0960		0,0720		0,0960	
Acidité du distillat (en ac. acét.)	0,1440		0,1440		0,1440		0,1200		0,1440		0,1200	
Total	0,2160		0,2160		0,2160		0,2160		0,2160		0,2160	
Rapport : alcools sup./ethers	0,72		0,64		0,71		0,62		0,64		0,60	
Somme : alcools sup. + ethers	303,3		328,1		305,3		332,8		325,2		337,4	

TABLEAU X. — Marc

(Dans le vide)

Densité à + 15° C.	0,93705		0,93705		0,93705		0,93705		0,93705		0,93705	
Alcool °/₀ en volume	48,6		48,9		48,70		48,7		48,8		48,7	
Extrait en gr. par litre	0,360		0,360		0,360		0,360		0,360		0,360	
Couleur	tanin		tanin		tanin		tanin		tanin		tanin	
Matières réductrices	traces		traces		traces		traces		traces		traces	
Degré Savalle sur l'alcool amené à 50°	12° rouge		12° rouge		12° rouge		12° rouge		12° rouge		12° rouge	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité en acide acét.	456,0	93,8	456,0	93,2	456,0	93.6	456,0	93,6	456,0	93,4	456,0	93,4
Aldéhyde (en ald. acét.)	2 992,8	615,8	2 972.5	607,8	2 987,0	613,3	2 987,0	613.3	2 978,3	610.3	3 038,5	623,8
Furfurol	4,1	0,8	4,1	0,8	4,1	0,8	4.1	0,8	4,1	0,8	4,1	0,8
Ethers (en acét. d'éth.)	1 848,0	380,2	1 760,0	359,9	1 936,0	397,5	1 900,8	390,3	1 812.8	371,4	1 760,0	361,3
Alcools sup. (en alc. isob.)	850,5	175,0	868,0	177,5	857,2	176.0	852,3	175.0	864,6	179.0	852,3	175,0
Coefficient d'impur.		1 265,6		1 239,2		1 281,2		1 273,0		1 254,9		1 254 3
Acidité (rés. de la dist. ram. au vol. prim. en ac. acét.)	0,2160		0,1920		0,1680		0,1440		0,2160		0,2160	
Acid. du dist. en ac. acét.	0,2400		0,2640		0,2880		0 3120		0,2400		0,2400	
Total	0,4560		0,4560		0,4560		0,4560		0,4560		0,4560	

TABLEAU XI. — Rhum

(Dans le vide)

Densité à + 15° C.	0,94111		0,94111		0,94111		0,94111		0,94111		0,94111	
Alcool °/₀ en volume	46,9		46,7		46,6		46,7		46,8		46,6	
Extrait en gr. par litre	3,600		3,600		3,600		3,600		3,600		3,600	
Couleur	tanin-caram.		tanin-caram		tanin-caram		tanin-caram		tanin-caram.		tanin-caram.	
Matières réductrices	présence		présence		présence		présence		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	5°		5°		5°		5°		5°		5°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité en acide acét.	672,0	143.2	672,0	143,8	672,0	144,2	672,0	143,8	672,0	143,5	672,0	144,2
Aldéhydes (en ald. acét.)	124,1	26,4	124,0	26,5	124,1	26,6	124,0	26,5	123,6	26,4	124.0	26,6
Furfurol	8,1	1,7	8,1	1,7	8,1	1,7	8,1	1.7	8,1	1,7	8,1	1,7
Ethers (en acét. d'éth.)	1531,2	326,4	1548,8	331,6	1548,8	345.2	1548,8	331,6	1566,4	334 7	1531,2	328,5
Alcools sup. (en alc. isob.)	433,8	92.5	434,3	93,0	431,1	92,5	434,3	93,0	435,2	93.0	428,7	92.0
Coefficient d'impur.		590,2		596,6		610.2		596.6		599,3		593,0
Acidité (rés. de la dist. ram. au vol. prim. en ac. acét.)	0,3360		0,3360		0,3360		0,3360		0,3360		0,3360	
Acid. du dist. en ac. acét.	0,3360		0,3360		0.3360		0,3360		0,3360		0.3360	
Total	0,6720		0,6720		0,6720		0,6720		0,6720		0,6720	

TABLEAU XII. — Kirsch

(Dans le vide)

Densité à + 15° C.	0,93514		0,93514		0,93514		0,93514		0,93514		0,93514	
Alcool °/₀ en volume	49,6		49,6		49,6		49,6		49,6		49,6	
Extrait en gr. par litre	0,170		0,170		0,170		0,170		0,170		0,170	
Couleur	—		—		—		—		—		—	
Matières réductrices	—		—		—		—		—		—	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	4°		4°		4°		4°		4°		4°	
	En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.		En milligr.	
	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°	par litre	°/₀ alcool à 100°
Acidité en acide acét.	504,0	101,6	504.0	101,6	504,0	101,6	504.0	101,6	504,0	101,6	504,0	101,6
Aldéhydes (en ald. acét.)	57,8	11,6	57,8	11,6	57,8	11,6	57,8	11.6	57,8	11.6	57 8	11,6
Furfurol	7,6	1,5	7,6	1,5	7.6	1,5	7,6	1.5	7,6	1.5	7,6	1,5
Ethers (en acét. d'éth.)	1988.8	400.9	1936,0	390,3	1971.2	395,4	2024.0	408.0	1971.2	395,4	1988.8	400,9
Alcools sup. (en alc. isob.)	575,4	116,0	575.4	116,0	583,8	117,5	575,4	116.0	572,9	115.5	575,4	116,0
Coefficient d'impur.		631,6		621,0		627.6		638,7		625,6		631.6
Acidité (rés. de la dist. ram. au vol. prim. en ac. acét.)	0,2400		0.2400		0,2640		0,2640		0,2400		0,2640	
Acid. du dist. en ac. acét.	0,2640		0.2600		0.2400		0,2400		0.2640		0,2400	
Total	0.5040		0.5040		0,5040		0,5040		0,5040		0 5040	
Acide cyanhydrique												
1° Avant la distillation en mm par litre.	0gr,0545		0gr,0545		0gr,0545		0gr,0545		0gr,0545		0gr,0545	
2° Après la distillation en mm. par litre	0gr,0313		0gr,0313		0gr,0313		0gr,0313		0gr,0313		0gr.0313	
Différence	0gr,0232		0gr,0232		0gr,0232		0gr,0232		0gr,0232		0gr,0232	
Aldéhyde benzoïque	traces		traces		traces		traces		traces		traces	

Marc

Degré alcoolique. — Sensiblement le même dans les quatre cas.
Degré Savalle. — Ne change pas dans les quatre cas.
Acidité. — La somme des acidités (résidu et distillat) supérieures dans les trois cas (air) à celle du vide qui est égale à l'acidité totale primitive.
Aldéhydes. — Maximum pour le premier tube, minimum pour le deuxième tube, le troisième tube et le vide donnent les mêmes chiffres compris entre le maximum et le minimum.
Furfurol. — Ne change pas dans les quatre cas.
Ethers. — Minimum pour le vide, maximum pour le troisième tube. Les trois distillations à l'air donnent des chiffres plus élevés que pour le vide.
Alcools supérieurs. — Mêmes chiffres dans les quatre cas, à quelques milligrammes près.

Kirsch

Degré alcoolique. — Le même dans les quatre cas.
Degré Savalle. — Le même dans les quatre cas.
Acidité. — La somme des acidités (résidu et distillat) est la même pour les trois opérations à l'air, elle est supérieure à celle trouvée pour le vide, et celle-ci est égale à l'acidité totale du liquide primitif.
Aldéhydes. — Minimum pour le vide, les trois opérations à l'air donnent presque les mêmes chiffres.
Furfurol. — Mêmes chiffres dans les quatre cas.
Ethers. — Les trois opérations à l'air donnent trois chiffres différents. Maximum pour le deuxième tube, le premier tube donnant un chiffre inférieur à celui du vide.
Alcools supérieurs. — Deuxième et troisième tubes, mêmes chiffres, le premier tube et le vide donnant des chiffres voisins.

DEUXIÈME PARTIE

Comparaison de six analyses d'un même alcool après distillation dans le vide.

Nous avons pris 3 litres d'un même alcool que nous avons mélangés aussi intimement que possible, nous en avons rempli 6 bouteilles de 350 centimètres cubes, que nous avons bouchées hermétiquement, en ne laissant qu'un léger vide entre le liquide et le bouchon (2 à 3 centimètres cubes). Puis chaque jour nous avons distillé dans le vide 300 centimètres cubes de cet alcool, et nous en avons fait immédiatement l'analyse.

Les tableaux IX, X, XI, XII ci-joints contiennent les six analyses obtenues sur du cognac, du marc, du rhum et du kirsch.

Si nous examinons séparément ces tableaux d'analyses, nous constatons qu'il n'y a que des variations très minimes, que ces variations qui ne sont que des milligrammes sont la conséquence des procédés de dosages employés et ne peuvent changer en rien les conclusions.

Nous attirons tout spécialement l'attention sur la constance de la somme des acidités du résidu et du distillat. Cette somme étant toujours égale à l'acidité totale faite sur l'alcool primitif.

Nous remarquons également la fixité du furfurol et des alcools supérieurs.

Pour les kirschs, il y a perte d'acide cyanhydrique.

Mais comme l'on dose cet acide directement sur le liquide primitif (comme dans la distillation à l'air) il n'y a pas lieu de s'y arrêter.

Conclusions.

1° Le furfurol et les alcools supérieurs obtenus dans le vide et à l'air libre donnent les mêmes résultats ;

2° Les aldéhydes sont toujours supérieurs après distillation à l'air.

3° Le vide donne des chiffres inférieurs pour les éthers (cognacs et mars) supérieurs (rhums et kirschs) à ceux obtenus à l'air ;

4° La somme des acidités (résidu et distillat) donne pour le vide, des chiffres voisins et le plus souvent égaux à ceux trouvés pour l'acidité du liquide primitif ;

5° Plusieurs analyses effectuées sur un même alcool donnent des résultats identiques ;

6° En analysant un alcool distillé dans le vide, un chimiste inexpérimenté trouvera toujours des résultats plus rapprochés qu'avec le même alcool distillé à l'air libre ;

7° Le mode de chauffage, la cohobation et enfin l'action de l'air étant des facteurs n'existant pas pour la distillation dans le vide, nous concluons que le procédé d'analyse, avec distillation dans le vide, présente plus d'exactitude.

Travail exécuté au Laboratoire Municipal, août-décembre 1908.

EXTRAITS ALCOOLIQUES DE FRUITS (*Suite*) (1)

Par **M. Chauvin.**

Continuant nos essais sur les extraits alcooliques des différents fruits, nous avons été amenés tout naturellement à nous occuper du citron, dont l'emploi sous diverses formes est d'un usage journalier. Nous avons donc fait deux essais, l'un avec des zestes (pour le parfum), l'autre avec la pulpe (pour le goût).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-annexé :

	Alcool à 85° ayant servi pour les extraits alcooliques ci-contre.		Extrait alcoolique de zestes de citron. Zestes 1 000 gr., alcool 1 000 c. c. ; 75 jours de macération.		Extrait alcoolique de pulpes de citron. Pulpes 1 000 gr., alcool 1 000 c. c. ; 75 jours de macération.	
Densité à + 15° C.	0,8518		0,98903		0,99385	
Alcool % en volume	84,3		24,8		19,3	
Extrait en grammes par litre (dans le vide)	0,040		51,760		45,880	
Couleur	néant		naturelle		naturelle	
Matières réductrices	néant		présence		présence	
Degré Savalle sur l'alcool ramené à 50°	0°		2°		0°,5	
	En milligrammes		En milligrammes		En milligrammes	
	par litre	% alcool à 100°	par litre	% alcool à 100°	par litre	% alcool à 100°
Acidité (en acide acétique sur le distillat)	0,0240	0,0028	0,1440	0,0580	0,0720	0,0373
Aldéhydes (en aldéhyde acétique)	0,0760	0,0009	0,1491	0,0601	0,0802	0,0415
Furfurol	traces	traces	0,0023	0,0009	0,0017	0,0008
Ethers (en acétate d'éthyle)	0,1936	0,0229	0,5280	0,2129	0,7640	0,3958
Alcools supérieurs (en alcool isobutylique)	0,0000	0,0000	0,0769	0,0310	0,0396	0,0205
Coefficient d'impuretés		26,6		362,9		495,9
Acidité sur la liqueur primitive (en acide citrique) par litre	—		2,604		28,700	
Acidité sur l'extrait dans le vide (en ac. cit.) par litre	—		2,576		28,364	
Cendres totales en grammes par litre	—		3,000		1,945	
» insolubles	—		0,500		0,260	
» solubles	—		2,500		1,685	
Alcalinité des cendres solubles (en CO^3KO^2) par litre	—		0,871		0,691	
Acide phosporique en grammes par litre	—		0,281		0,269	
Déviation polarimétrique avant et après inversion	—		négatives		négatives	
Saccharine en grammes par litre	—		0,084		0,504	
Sucres réducteurs avant inversion par litre	—		21,150		34,370	
Sucres invertis en grammes par litre	—		14,910		27,456	
Glucose	—		—		—	
Nature de l'acidité dominante	—		acide citrique		acide citrique	
Iode absorbé en milligrammes par litre	—		77,88		6,75	

Nous avons remarqué que quand l'on détermine l'indice d'iode dans les extraits alcooliques de fruits, lesquels ne contiennent que fort peu d'essences, il y avait lieu, pour ne pas obtenir de chiffres erronés, de n'employer pour une prise d'essai de 100 centimètres cubes, que 10 centimètres cubes du mélange iode et bichlorure de mercure, au lieu de 25 centimètres cubes ordinairement usités.

Si nous examinons les résultats de l'analyse, nous constatons :

1° L'extrait pour les zestes est supérieur à celui pour la pulpe dans la proportion d'environ 10 % ;

2° L'alcool distillé de la pulpe contient une plus grande quantité d'éthers que celui des zestes.

3° L'acidité (en acide citrique) est décuple pour la pulpe que pour les zestes ;

4° Les cendres sont plus fortes d'un tiers dans les zestes que dans la pulpe ;

5° L'alcalinité des cendres et l'acide phosphorique donnent à peu près les mêmes chiffres pour les deux extraits alcooliques ;

6° Les déviations polarimétriques sont toujours négatives ;

7° L'indice d'iode des zestes prouve que l'essence du citron est bien localisée dans la pelure, et qu'il n'y en a que des traces dans la pulpe. (*Travail fait au Laboratoire municipal*).

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, juillet **1908**, p. 449.

ÉTUDE DU MÉCANISME QUI PRÉSIDE A L'INSOLUBILISATION DE LA FIBRE DANS LE TANNAGE AU TANIN, A L'HUILE, A L'ALUN, AU CHROME, ETC.

Par MM. **Louis Meunier** et **Alphonse Seyewetz.**

I. — Précipitation et insolubilisation de la gélatine.

Etant donné, d'une part, les relations qui existent entre la fibre dermique et son produit d'hydrolyse, la gélatine, et d'autre part, la facilité d'observation que présentent les expériences portant sur ce dernier corps, nous avons cru bon de faire précéder cette étude d'une vue d'ensemble sur les phénomènes de précipitation et d'insolubilisation de la gélatine, qui sont étudiés depuis de nombreuses années par l'un d'entre nous. Nous limiterons d'ailleurs ce travail préliminaire aux faits susceptibles de présenter de l'intérêt dans la suite de notre exposé.

A. *Action des composés minéraux.* — Si l'on ajoute à une solution de gélatine à 10 % des composés minéraux solubles dans l'eau (choisis parmi les oxydes, carbonates, chlorures, bromures, iodures, sulfates, sulfites, hyposulfites, nitrates, nitrites, hypochlorites, chlorates, bromates, iodates, cyanures, sulfocyanures, phosphates, borates, arsénites, arséniates, silicates, chromates, molybdates, tungstates, vanadates, ferro et ferricyanures), on constate que les phénomènes qui se produisent peuvent être classés de la manière suivante :

1° Un certain nombre de sels, comprenant les carbonates, les sulfates, nitrates, sulfites, bisulfites et hyposulfites des métaux alcalins, ne précipitent la gélatine que si leur solution est très concentrée. Cette précipitation n'a lieu que faiblement avec des solutions à 15 % et devient d'autant plus abondante que la concentration augmente.

Tels sont les sels suivants :

Carbonate de sodium.
» de potassium.
Sulfate d'ammonium.
» de sodium.
» de potassium (la solution saturée à 10 % ne donne qu'une faible précipitation.

Nitrate d'ammonium.
» de potassium.
» de sodium.
Sulfite de sodium.
Bisulfite de sodium.
Hyposulfite de sodium.

Les précipités ainsi obtenus, lavés à fond, *sont solubles* dans l'eau chaude, de la même manière que la gélatine initiale qui n'a subi, en somme, aucune modification du fait de sa précipitation. En tous cas, *il n'y a pas le moindre phénomène d'insolubilisation.*

2° Un autre groupe de composés minéraux *déterminent la précipitation immédiate, même en solution diluée, de la gélatine* et le précipité, lavé à fond, conserve les éléments du corps précipitant.

Le précipité lavé *n'est pas soluble dans l'eau chaude*, à deux exceptions près.

Les composés minéraux appartenant à ce groupe sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Réactifs	Aspect de la gélatine	Éléments retenus par la gélatine lavée	Nature de la gélatine
Eau bromée	Transparent incolore	Br.. 3,75 %	Insoluble dans l'eau
Eau chlorée	» »	Cl.. 0,92 »	» » »
Perchlorure de fer	» brun-rouge	Fe.. 6,45 »	» » »
Nitrate d'urane	» jaune-clair	Ur.. 6,40 »	» » »
Sulfate cérique	» jaune-brun	Ce.. 5,40 »	» » »
Chlorure d'or	Transparent (jaune par transparence)	Au . 5,54 »	» » »
	» (violet par réflexion	Pt.. 0,84 »	» » »
Chlorure de platine	»		
Permanganate de potassium	Opaque brun-noir	Mn. 6,7 »	» » »
Acide phosphotungstique	Transparent incolore	Pas de phosphore	Soluble dans l'eau chaude
Bichlorure de mercure	» »	Hg.. 3,0 %	» » » »

Pour effectuer les essais ci-dessus, on a utilisé de la gélatine coulée en couches minces sur des lames de verre. Les plaques ont été gonflées d'abord à l'eau, puis soumises à l'action prolongée des réactifs. Enfin, on terminait par un lavage prolongé jusqu'à élimination de toute trace de

réactif. Les chiffres donnés précédemment se rapportent à 100 grammes de gélatine essorée, séchée à l'air, puis à l'étuve.

Un fait intéressant à noter, c'est que tous les corps contenus dans le tableau précédent sont des oxydants. Il ne faut cependant pas en conclure que tous les oxydants précipitent immédiatement la gélatine de ses solutions. Il existe, en effet, de nombreux sels ou acides minéraux possédant des propriétés oxydantes et qui sont sans action sur les solutions de gélatine.

3° Un certain nombre de composés minéraux en solution dans l'eau peuvent être ajoutés à des solutions chaudes de gélatine sans déterminer de précipitation, mais si on abandonne le mélange au refroidissement, on obtient une gelée qui est alors *complètement insoluble dans l'eau bouillante.*

Dans cette catégorie rentrent les sels chromiques, comme le sulfate chromique, l'alun de chrome, le chlorure chromique ; les sels d'alumine pourraient, *à la rigueur*, rentrer également dans cette catégorie, car les solutions de ces sels, ajoutées aux liqueurs de gélatine chaudes, augmentent seulement leur viscosité sans produire de précipité apparent. Par refroidissement, on obtient une gelée, mais *le point de gélification est très notablement élevé*, et, en outre, *cette gelée se dissout dans l'eau chaude un peu moins facilement* que la gélatine pure.

La gelée obtenue en présence de sels chromiques, aussi bien que celle obtenue en présence de sels d'alumine retiennent, même après lavage très prolongé, de notables proportions d'oxyde de chrome, d'une part, d'alumine, d'autre part.

L'acide du sel de chrome ou du sel d'alumine, bien que retenu avec une certaine énergie, par la gélatine, ne semblent pas intervenir au point de vue de la modification de ses propriétés puisqu'on peut l'éliminer complètement sans que les caractères de la gélatine subissent de variation.

Au point de vue de la stabilité des gélatines chromiques ou aluminées, on peut dire que *la gélatine chromée résiste seule à l'action de l'eau bouillante ;* elles sont toutes deux décomposées par les acides à froid. La gélatine aluminée résiste peu à l'action des alcalis, même étendus ; la gélatine chromée résiste bien à l'action des alcalis dilués, à un certain degré de concentration il y a décomposition.

Examinons maintenant de quelle manière s'effectue l'insolubilisation de la gélatine telle que nous l'avons décrite dans les classes 2 et 3.

Une théorie a été émise par Luppo-Cramer (*Zeits. für Chemie et Industrie der Kolloïde*, **1907**, Heft XII), mais elle ne se rapporte qu'à l'action des sels métalliques sur la gélatine, et ne peut donner aucune explication pour l'insolubilisation de la gélatine par l'eau de brome et l'eau de chlore.

D'après Luppo-Cramer, les phénomènes d'insolubilisation de la gélatine par les sels métalliques, comme le perchlorure de fer, les sels chromiques et les sels d'alumine, sont précédés d'une hydrolyse du sel et de la formation conséquente d'un hydrosol qui entre ensuite en combinaison avec la gélatine.

Nous reviendrons ultérieurement sur cette question en examinant l'insolubilisation de la fibre dermique dans le tannage à l'alun et dans le tannage au chrome.

Quant à l'insolubilisation par l'eau de chlore, l'eau de brome, et d'une manière plus générale par les oxydants de la classe 2, nous verrons qu'elle présente certains points communs avec le tannage à l'huile et le tannage au tanin.

B. *Action des composés organiques.* — Les essais effectués n'ont porté que sur les composés organiques solubles dans l'eau, indépendamment des composés liquides comme l'alcool, l'acétone, etc., dans lesquels la gélatine est insoluble.

Les corps avec lesquels nous avons obtenu précipitation des solutions de gélatine sont :

le phénol,	la paramidophénol,
la résorcine,	le chlorophénol,
l'orcine,	l'acide picrique,
l'hydroquinone,	la monochlorhydroquinone (adurol),
la pyrocatéchine,	l'acide R (disulfo naphtol 2,3,6),
l'acide gallotannique,	l'acide G (disulfo naphtol 2,6,8),
l'acide pyrogallique,	l'acide S (monosulfo naphtol 2,6),

Parmi les composés organiques, ce sont donc uniquement les phénols ou leurs produits de substitutions nitrés, halogénés ou sulfoconjugués (acides libres) qui sont susceptibles de produire la précipitation. Les phénols peu solubles dans l'eau, comme l'α ou le β-naphtol, ainsi que les amines simples ou substituées à l'état de bases libres ou de sels, ne précipitent pas la gélatine.

Il en est de même des amidophénols simples ou substitués même s'ils sont très solubles dans l'eau.

Si l'on examine l'action de ces divers réactifs, comme nous l'avons indiqué pour les composés minéraux (2°), on constate que la gélatine ainsi traitée a conservé tous ses caractères, qu'elle est

soluble dans l'eau chaude et que le point de gélification des solutions ainsi obtenues n'a pas varié.

Si l'on étudie maintenant l'action des phénols et des amidophénols dans des conditions favorables à leur oxydation, c'est à dire en présence d'alcalis et en présence de l'air, on constate que l'action exercée sur la gélatine dans ces conditions est très différente.

C'est ce qui ressort nettement des quelques exemples que nous avons consignés dans le tableau ci-dessous :

Réactifs	Essais effectués au contact de l'air en présence de carbonate de soude	Essais effectués à l'abri de l'air en présence de carbonate de soude
Acide gallique	Insolubilisation complète après 3 jours de contact.	Solution de l'eau bouillante après 44 jours de contact.
α-naphtol	Insolubilisation après 14 jours	id.
β-naphtol	» » 7 »	id.
Résorcine	» » 37 »	id.
Hydroquinone	» » 35 heures	id.
Acide pyrogallique	» » 35 »	id.
Diamidophénol (chlorhydrate)	» » 23 jours	id.

Les essais ci-dessus ont été réalisés en plongeant des feuilles de gélatine de 4 grammes dans 250 centimètres cubes de solution de divers phénols à 1 °/₀ additionnée de 30 centimètres cubes de carbonate de soude à 25 p. °/₀.

Si l'on examine à part l'action de *l'acide gallotannique*, on constate que l'action de l'oxygène de l'air en présence d'alcalis se fait sentir très nettement, mais malgré de grandes précautions pour empêcher l'action oxydante en présence du carbonate de soude, on constate qu'il est possible d'obtenir une insolubilisation (plus lente cependant) même en dehors du contact de l'air.

Les essais que nous avons effectués permettent de s'en rendre compte facilement. Ils ont porté sur l'action de 4 grammes de gélatine sur 250 centimètres cubes d'une solution de tanin pur. Le milieu alcalin était réalisé par l'addition de 30 centimètres cubes de carbonate de soude à 25 °/₀.

1° Sans alcali à l'abri de l'air (pas d'insolubilisation après 26 jours) ;

2° Sans alcali, au contact de l'air (pas d'insolubilisation après 26 jours) ;

3° En présence d'alcali à l'abri de l'air (insolubilisation après 8 jours) ;

4° En présence d'alcali au contact de l'air (insolubilisation après 4 jours) ;

5° En présence d'alcali et de sulfite de soude 3 °/₀ au contact de l'air (insolubilisation après 8 jours) ;

6° En présence d'alcali et de thiocarbamide [1] au contact de l'air (1 °/₀ de thiocarbamide), insolubilisation après 10 jours ;

7° En présence d'alcali et de thiocarbamide [1] à l'abri de l'air (pas d'insolubilisation après 26 jours).

De ce qui précède, il semble donc résulter que l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante par les corps à fonctions phénoliques est très fortement influencée par l'action de l'oxygène de l'air. La présence de corps comme le sulfite de soude et la thiocarbamide, susceptibles de ralentir la fixation de l'oxygène sur le tanin, ralentit en même temps l'insolubilisation. C'est ce qui a conduit à essayer quelle était l'action immédiate des produits d'oxydation des phénols.

Les expériences ont porté tout spécialement sur les quinones, et en particulier sur la quinone ordinaire, produit de l'oxydation de l'hydroquinone.

Si l'on additionne des solutions de gélatine de teneur variant de 5 à 20 °/₀ de solutions aqueuses de quinone à 1/2 °/₀, on obtient ainsi des solutions limpides, jaune rougeâtre, se prenant en gelée par refroidissement. Les gelées ainsi obtenues sont alors complètement insolubles dans l'eau bouillante.

Pour arriver à ce résultat il suffit de :

Quinone pour 100 grammes de gélatine sèche en solution à 5 °/₀...	4 grammes
» » » » » de 10 à 20 °/₀.......	1 »

De même, un litre d'une solution contenant 4 grammes de quinone insolubilise complètement 20 grammes de feuilles de gélatine en 1 heure 3/4 à la température de 15°.

(1) La thiocarbamide est un anti-oxydant pour le tanin.

La gélatine quinonisée constitue la forme la plus stable de gélatine insoluble connue jusqu'à ce jour, car elle résiste non seulement à l action de l'eau bouillante, mais encore à l'action des acides et des alcalis étendus.

Les quinhydrones, produits d'oxydation moins avancée que les quinones, produisent le même effet que ces dernières sur la gélatine, mais agissent plus lentement.

Cas de la formaldéhyde. — De même que pour la quinone et pour les sels chromiques, des solutions de formaldéhyde ajoutées à des solutions de gélatine ne donnent pas lieu à une précipitation immédiate, mais la gelée obtenue par refroidissement est insoluble dans l'eau chaude.

L'insolubilisation de la gélatine peut également être obtenue en plongeant des feuilles minces de gélatine dans des solutions de formol. Dans ce dernier cas, il peut y avoir fixation, suivant les conditions de l'opération, de quantités variables de formaldéhyde. La quantité maxima qu'elle peut fixer est comprise entre 4 grammes et 4,8 gr. pour 100 grammes de gélatine sèche.

L'eau chaude décompose lentement la gélatine formolisée et permet, par des traitements répétés, de solubiliser complètement la gélatine. De même, la chaleur sèche dégage peu à peu la formaldéhyde.

C'est là un fait à retenir au point de vue du peu de succès obtenu pratiquement par le tannage au formol et pour expliquer le durcissement, avec le temps, des peaux tannées par cette méthode.

L'acide chlorhydrique à 15 % sépare à froid sans altération la gélatine et la formaldéhyde. Les alcalis dilués à froid produisent le même effet.

II. — Insolubilisation de la fibre dermique.

Knapp (*Ding. Polyt. Journ.*, CXLIX, p. 305), qui fut le premier chimiste ayant étudié d'une manière scientifique la théorie du tannage, définit un cuir comme une peau animale dont les fibres, grâce à un procédé quelconque, ne sont plus susceptibles de se coller les unes aux autres par dessiccation. Si l'on plonge un morceau de peau fraîche dans l'alcool que l'on renouvelle assez fréquemment, pour lui conserver sa concentration, les fibres se contractent, s'isolent les unes des autres, de telle sorte que par séchage on obtient une substance imputrescible, à fibres isolées qui, d'après Knapp, constituerait un véritable cuir.

Il est difficile à l'heure actuelle de conserver le nom de *cuir* à un pareil produit, car si on le plonge dans l'eau, il se gonfle, reprend sa quantité habituelle d'humidité, et revient de suite à son état primitif de peau en tripe, putrescible, se cornant par suite du collage des fibres les unes contre les autres, si on le soumet à une nouvelle dessiccation.

La définition de Knapp est donc une définition beaucoup trop large.

Par contre, il serait excessif de ne considérer comme constituant un cuir que les substances dans lesquelles il y a eu insolubilisation absolue de la fibre, à tel point que celle-ci résiste sans la moindre décomposition à l'action de l'eau bouillante. En effet, les peaux tannées en mégisserie pour le gant glacé ou le suède ne rentreraient pas dans la catégorie des cuirs marchands, attendu qu'elles perdent peu à peu leur tannage sous l'action de l'eau bouillante.

A notre avis, la définition du cuir marchand doit être comprise entre ces deux conceptions, et nous définirons un cuir marchand comme étant *une modification de la substance dermique, imputrescible, à structure fibreuse possédant une certaine résistance à l'action de l'eau, ainsi que des propriétés physiques et mécaniques en relation avec sa destination.*

Il est, en effet, bien excessif de demander, par exemple, à un cuir pour ganterie une résistance à l'eau aussi accusée que celle que l'on exige d'un bon cuir à semelles, — par contre on lui demandera une très grande souplesse, tandis qu'on recherchera, au contraire, dans le cuir à semelles, une certaine fermeté.

De même, la résistance à la traction ou à l'allongement que l'on exige d'un cuir pour courroies ou pour harnachement constitue une propriété de second ordre dans un grand nombre d'autres emplois du cuir.

La nature et le degré d'insolubilisation de la fibre dermique jouent cependant un rôle capital, non seulement au point de vue immédiat de ses propriétés de résistance à l'action de l'eau, mais encore au point de vue de la structure fibreuse et aussi au point de vue de certaines propriétés physiques du cuir qu'elle fournira.

Il est donc du plus haut intérêt d'élucider aussi exactement que possible le mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre dans les différentes méthodes de tannage minéral et organique, d'étudier, dans chaque cas, les propriétés de la substance insolubilisée, et d'examiner enfin les facteurs susceptibles de faire varier ces propriétés.

C'est ce que nous nous sommes proposé dans l'étude qui va suivre.

CHAPITRE I

Insolubilisation de la fibre dermique par les substances minérales

Nous examinerons seulement l'insolubilisation de la fibre dermique par les sels d'alumine, par les sels chromiques, et par les sels ferriques.

Les sels d'alumine et les sels chromiques sont utilisés dans ce but en tannerie, et ont donné lieu à des applications extrêmement développées ; quant aux sels ferriques, il sera intéressant d'examiner pourquoi ce mode d'insolubilisation n'a pas donné lieu jusqu'à ce jour à une mise en pratique industrielle.

A. — Insolubilisation de la fibre dermique par les sels d'alumine

L'on utilise les sels d'alumine pour l'insolubilisation de la fibre dans les méthodes de tannages connues sous le nom de hongroyage et mégisserie. Dans le hongroyage, les peaux (bœufs ou vaches) sont soumises d'abord à l'action d'un mélange d'alun et de sel, puis imprégnées ultérieurement de suif pour leur donner de la souplesse et de l'imperméabilité. Les cuirs hongroyés fabriqués contiennent : de 8 à 10 % d'eau, de 10 à 15 % d'alun, de 2 à 5 % de sel, de 25 à 33 % de suif.

Dans la mégisserie (agneau et chevreau pour ganterie, veau, mouton, pour chaussures), les peaux, convenablement préparées, sont soumises à l'action d'un mélange d'eau, d'alun, de sel, de farine et de jaune d'œuf. Pour le veau mégi, par exemple, les proportions du mélange sont généralement rapportées au poids de la peau en tripe et l'on compte :

Poids de la peau en alun	10 %
» » en sel	2 »
» » en farine	20 »
» » en jaune d'œuf	8 »

Nous laisserons de côté l'action du suif, d'une part, du jaune d'œuf et de la farine, d'autre part, qui n'interviennent pas dans le phénomène d'insolubilisation, et examinerons seulement l'action de l'alun et du sel sur la peau.

a) *Action de l'alun seul.* — Nous ferons remarquer de suite que, dans l'alun, le sulfate d'alumine seul intervient au point de vue de l'insolubilisation, le sulfate alcalin est sans action. On a employé pratiquement, jusqu'à ce jour, l'alun, parce qu'il était facile d'avoir un produit commercial pur, exempt de fer, tandis que les sulfates d'alumine commerciaux laissaient beaucoup à désirer comme pureté. La difficulté n'existe plus à l'heure actuelle.

Il est bien connu que les dissolutions de sulfate d'alumine dans l'eau présentent une réaction acide par suite d'une dissociation hydrolytique partielle en acide sulfurique libre, d'une part, en alumine, d'autre part. L'alumine ainsi libérée reste dissoute grâce à ce qu'elle donne avec le sulfate non hydrolysé un sulfate basique soluble, ou bien parce qu'elle existe dans la liqueur sous la forme colloïdale.

La décomposition hydrolytique qui prend ainsi naissance se poursuit jusqu'à ce qu'il existe dans la solution un certain état d'équilibre entre l'eau, le sulfate normal non hydrolysé, l'alumine dissoute et l'acide sulfurique libre. Cet état d'équilibre dépend évidemment de la dilution de la solution et de sa température. Si la solution est très étendue et sa température élevée, l'hydrolyse est très accentuée, la proportion d'acide sulfurique libre et d'alumine séparée est *relativement* considérable, — si, au contraire, la solution est concentrée et la température basse, le phénomène de dissociation sera peu accusé, les proportions d'acide sulfurique libre et d'alumine séparée seront *relativement* faibles.

Dès lors, si on plonge une peau en tripe dans une solution d'alun ou de sulfate d'alumine, il est facile de prévoir ce qui va se passer. En effet :

Il a été très nettement démontré, à différentes reprises, que la matière albuminoïde constituant la fibre dermique possède à la fois des groupements basiques et des groupements acides, de telle sorte que la nature de la molécule peut être synthétisée grossièrement par la formule schématique :

$$R\begin{cases} COOH \\ AzH^2 \end{cases}$$

La fibre étant pénétrée par osmose et diffusion par la liqueur, l'acide sulfurique libre est fixé en partie par les groupements basiques et l'alumine par les groupements acides, de telle sorte que l'état d'équilibre existant antérieurement dans la solution est détruit, et une nouvelle proportion de sulfate d'alumine subit la dissociation hydrolytique.

Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à ce que l'on ait atteint un nouvel état d'équilibre entre la fibre dermique plus ou moins modifiée, l'eau, l'acide sulfurique libre, l'alumine libérée et le sulfate normal.

L'absorption de l'acide sulfurique par la fibre est, d'ailleurs, mise en évidence par le gonflement très notable que subit la peau en tripe ; si l'on essaie de sécher cette peau, on obtient un cuir corné, translucide, que l'on ne peut assouplir par aucune opération mécanique.

b) *Action de l'alun en présence du sel marin.* — Si l'on soumet la peau en tripe à l'action d'une solution contenant un mélange de sel et d'alun, on constate tout d'abord que la peau se gonfle beaucoup moins que dans le cas précédent, ce qui indique que la proportion d'acide sulfurique fixée est beaucoup moins forte. C'est là un fait bien connu en tannerie et que l'on peut observer dans l'opération du *picklage.*

Le picklage, qui constitue un mode de conservation des peaux, consiste à les soumettre d'abord à l'action d'une solution d'acide sulfurique dans laquelle elles se gonflent considérablement, puis à l'action d'une solution saturée de sel, dans laquelle le gonflement tombe complètement.

Comment expliquer cette diminution d'absorption de l'acide sulfurique en présence du sel ? Cette explication semble devoir être une conséquence de la théorie de la dissociation électrolytique. En effet, le gonflement étant déterminé par la réaction de l'acide sulfurique sur les groupements basiques de la molécule albuminoïde, il sera d'autant plus accentué que cette réaction sera elle-même plus intense. Or, si l'on admet que les réactions chimiques sont des réactions d'ions, l'activité de la réaction sera fonction de la concentration de la solution en ions SO^4. Or, on sait que l'addition d'un sel neutre diminue la concentration en ions d'une liqueur acide, il en résulte donc que l'addition de sel marin, de même que la présence du sulfate de potasse de l'alun, diminueront la concentration en ions SO^4 de la liqueur et diminueront, par suite, le gonflement qui résulte de la réaction de ces ions.

c) *Action de l'eau sur la fibre dermique traitée par l'alun.* — Lorsque l'eau agit sur une peau ayant subi l'action de l'alun en présence ou en l'absence de ce sel, on constate que cette peau perd petit à petit la majeure partie de son tannage et qu'elle abandonne à l'eau du sulfate d'alumine. La combinaison formée entre les groupements albuminoïdes basiques et l'acide sulfurique est une combinaison instable, partiellement dissociable par l'eau pure à laquelle elle abandonne une partie de son acide sulfurique. L'acide sulfurique ainsi libéré, dans la masse de la fibre, dissout une quantité correspondante d'alumine qui passe dans la liqueur à l'état de sulfate d'alumine.

La quantité d'alumine qu'abandonnera ainsi la fibre est donc fonction de la quantité d'acide sulfurique qui a été retenue par celle-ci pendant le tannage.

On conçoit donc que si, au lieu de soumettre la peau en tripe à l'action d'un sel normal d'alumine, on la soumet à l'action d'un sel basique, obtenu par addition d'alcali au sel normal, on obtiendra une peau tannée contenant beaucoup moins d'acide sulfurique et résistant par conséquent beaucoup mieux à l'action dissolvante de l'eau.

Nous avons pu nous rendre compte également qu'il y avait grand avantage, au point de vue de la résistance à l'eau d'un cuir aluné, à faire subir à celui-ci une *neutralisation* par les alcalis faibles, analogue à celle que nous signalerons plus loin à propos du tannage au chrome.

B. — Insolubilisation de la fibre dermique par les sels de chrome.

Nous examinerons l'insolubilisation de la fibre au moyen des sels de chrome, par les deux méthodes générales utilisées dans l'industrie, et qui sont connues sous les noms de méthode à un bain et de méthode à deux bains.

Méthode à un bain. — En principe, la méthode de tannage au chrome à un bain consiste à déterminer l'insolubilisation de la fibre dermique au moyen d'une solution d'un sel de chrome basique (sulfate, chlorure, formiate, etc.).

Examinons d'abord ce qui se passe dans le cas d'un sel neutre : Expérimentalement, si l'on soumet un morceau de peau à l'action d'une solution de sulfate chromique, ou d'alun de chrome, faite à froid, on constate que la peau se gonfle, se traverse, mais il y a une faible fixation d'oxyde de chrome et si on soumet le cuir ainsi obtenu à l'action de l'eau, on constate qu'il perd encore une bonne partie de son tannage.

Tous ces points expérimentaux sont parfaitement d'accord avec la théorie de la fixation du sulfate d'alumine que nous avons exposée précédemment et qui s'applique intégralement à la fixation du sulfate chromique. Il en est de même pour l'action de l'eau sur le cuir ayant subi l'action du sel chromique normal.

Si, au lieu de partir du sel chromique normal, on part du sel chromique préalablement additionné de carbonate de soude pour le transformer en sel basique, on constate qu'il est possible d'atteindre un état d'équilibre, dans lequel la proportion d'acide sulfurique fixée par la fibre tend à diminuer, tandis que la quantité d'oxyde de chrome, retenue par la même fibre tend, au con-

traire, à augmenter. L'alcali ajouté dans le bain de tannage donne de la mobilité à l'oxyde de chrome et de la fixité à l'acide sulfurique entrant dans la constitution du sel chromique. Ce sont là des faits expérimentaux parfaitement d'accord avec la théorie.

Il est bien évident que, si l'on soumet à l'action de l'eau la fibre tannée à l'aide du sel basique, la proportion *relative* de sel chromique qu'elle peut abandonner est inférieure à celle qui serait cédée par la fibre tannée à l'aide d'un sel normal.

Dans le but d'éliminer entièrement l'acide sulfurique, restant dans la fibre, on la soumet pratiquement, après tannage, à l'opération dite de la *neutralisation*, qui consiste en un lavage à l'aide d'une solution alcaline faible de borax ou de bicarbonate de soude qui dissocie la combinaison des groupements basiques de la molécule albuminoïde avec l'acide sulfurique, tandis qu'elle n'altère pas la combinaison des groupements acides avec l'oxyde de chrome.

La fibre tannée comme nous venons de l'indiquer résiste à l'action de l'eau bouillante. Les alcalis n'ont évidemment pas d'action, tandis que les acides étendus peuvent dissocier la combinaison des groupements acides avec l'oxyde de chrome et entraîner ce dernier. On a cherché à déterminer analytiquement, à différentes reprises, quelles étaient les proportions relatives d'acide sulfurique et d'oxyde de chrome fixées par la peau plongée dans une solution de sulfate chromique normal et de sulfate chromique basique. Comme il est facile de le prévoir, les résultats des différents auteurs ont été aussi discordants que possible.

Ces quantités relatives dépendent en effet :

1° De la dilution ; 2° de la température ; 3° de la basicité du bain ; 4° du temps de contact de la peau et de la solution chromique ; 5° de la nature de l'essorage et des lavages qui ont fait suite au tannage.

Il n'y a donc pas lieu de comparer des résultats obtenus dans des cas où ces 5 facteurs pouvaient varier.

Méthode à deux bains. — En principe, la méthode de tannage au chrome à deux bains consiste à fixer d'abord sur la fibre de l'acide chromique, puis à ramener au moyen d'un deuxième bain réducteur, l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome.

Le premier bain d'acide chromique est obtenu pratiquement en dissolvant dans l'eau un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique.

Les proportions théoriques de bichromate et d'acide chlorhydrique nécessaires correspondraient environ à :

Acide chlorhydrique commercial à 20° Bé	3,12 parties
Bichromate de potasse	4 »

Dans la pratique, on emploie généralemeut un défaut d'acide chlorhydrique, sauf pour certains tannages spéciaux (fouet de chasse, par exemple) où l'on emploie un excès.

Examinons ce qui va se passer dans le premier bain.

Dans le cas où l'on utilise un défaut d'acide chlorhydrique, le premier bain est constitué par une solution contenant : de l'acide chromique libre; du bichromate de potasse non décomposé ; du chlorure de potassium.

La fibre ne présente pas d'affinité pour le bichromate et pour le chlorure de potassium, mais, par contre, les groupements basiques de sa molécule fixent l'acide chromique en donnant une combinaison instable, dissociable par l'eau. La peau se colore graduellement en jaune dans toute son épaisseur.

Bien que la fibre dermique ne possède pas d'affinité pour le bichromate et ne se combine pas avec lui, ce dernier corps joue cependant un rôle indiscutable au point de vue pratique. Sa présence est presque toujours indispensable si on veut obtenir une bonne fabrication. On peut d'ailleurs, au point de vue théorique, expliquer facilement le rôle de cet excès de bichromate. Si on plonge la peau dans une solution d'acide chromique pur, la combinaison se produit rapidement, les couches externes ont une tendance à absorber immédiatement cet acide, tandis que les couches internes ne le fixent que beaucoup plus lentement. Cela tient à ce que les phénomènes d'ionisation sont très accusés et que la concentration de la liqueur en ions CrO^4 actifs est élevée. En présence d'un sel alcalin de l'acide chromique, la concentration en ions CrO^4 diminue, et, conséquemment, l'action de ces ions est plus modérée et la combinaison avec les groupements basiques se produit plus lentement, plus graduellement, et plus régulièrement dans l'épaisseur de la peau.

Une peau qui se crisperait dans une solution d'acide chromique pur par suite de l'absorption inégale de cet acide dans l'épaisseur, sortira au contraire en bon état de la même solution additionnée d'une quantité convenable de bichromate.

La diminution de la concentration de la liqueur en ions CrO^4 et, conséquemment, la régularisation de l'action de l'acide chromique, peut être réalisée en utilisant dans le bain un excès d'acide comme le conseille Eitner.

En résumé, l'acide chromique réagira dans des conditions avantageuses sur la fibre dermique lorsqu'il se trouvera en présence d'un excès de bichromate ou d'un excès d'acide chlorhydrique,

mais il faudra éviter de le préparer en utilisant rigoureusement les quantités théoriques d'acide chlorhydrique et de bichromate de potasse.

Comme nous l'avons déjà signalé, la combinaison qui s'est formée entre les groupements basiques de la molécule albuminoïde et l'acide chromique, est une combinaison instable qui se dissocie par des lavages à l'eau avec la plus grande facilité et qui ne peut être considérée comme une fibre insolubilisée. Il faut noter cependant que si l'on abandonnait à la lumière une pareille combinaison, il se produirait un phénomème d'auto-réduction, grâce auquel une partie de la matière organique de la fibre servirait d'agent de réduction à l'acide chromique et transformerait celui-ci en oxyde de chrome dont l'action insolubilisante est très accentuée. C'est d'ailleurs sur le même principe qu'est basée l'insolubilisation de la gélatine en présence de l'acide chromique et sous l'action de la lumière solaire.

Le deuxième bain est constitué, dans la plupart des cas, par une liqueur d'hyposulfite que l'on additionnera d'acide chlorhydrique en une ou plusieurs fois. Si l'on se rend compte de la complexité des réactions qui peuvent se produire par suite de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hyposulfite de soude, réactions qui ont été étudiées par l'un de nous, il semble difficile d'exprimer par des équations immuables et simples les phénomènes qui se passent dans le deuxième bain réducteur.

Un fait indiscutable, c'est que la réaction *principale* qui se produit peut être exprimée par l'équation :

$$S^2O^3Na^2 + HCl = SO^3NaH + NaCl + S$$

et que c'est en grande partie au bisulfite de soude qui prend ainsi naissance, qu'il faut attribuer l'action réductrice du deuxième bain.

Cette action réductrice ne s'effectue pas en une seule phase, autrement dit, il n'y a pas transformation brusque de l'acide chromique en sel chromique. Au début de la réduction, on voit la couleur jaune clair de la peau passer au brun, de la même manière que l'on voit d'abord passer du jaune au brun une solution d'acide chromique soumise à l'action d'un corps réducteur.

Cette première phase est due à ce qu'une partie de l'acide chromique est ramenée à l'état d'oxyde de chrome par réduction et cet oxyde de chrome se combine à l'acide chromique non réduit pour donner un chromate de chrome de composition variable avec les conditions expérimentales.

La réduction continuant, tout l'acide chromique passe à l'état de sesquioxyde de chrome qui se dissout dans l'acide sulfurique qui prend naissance par l'oxydation de l'acide sulfureux du bisulfite de soude. Cette dissolution s'effectue évidemment en grande partie dans l'intérieur de la fibre, là où s'est effectuée la réduction. Le sulfate chromique normal ainsi produit est ramené à l'état de sel basique par l'hyposulfite de soude en excès, et, enfin, le sel basique qui se forme en dernier lieu se comporte vis-à-vis de la fibre de la même manière que nous l'avons exposé dans la méthode à un bain. La peau prend alors petit à petit une couleur bleu verdâtre dans toute son épaisseur.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'hyposulfite de soude, de même que la transformation du sulfate chromique normal en sulfate basique se produisent avec formation d'un dépôt de soufre se formant en partie dans l'intérieur des fibres de la peau où il reste fixé, contribuant ainsi à donner à ces fibres une certaine nourriture et en même temps une certaine souplesse.

La théorie que nous venons d'exposer n'a pas la prétention d'exprimer *toutes* les réactions qui peuvent se produire dans le deuxième bain, mais seulement les phénomènes les plus accusés et les plus certains.

Il convient de signaler qu'en raison du peu de stabilité de la combinaison de l'acide chromique avec la peau obtenue dans le premier bain, une certaine quantité de cet acide se sépare dans le deuxième bain et se réduit ultérieurement en dehors de la fibre, diminuant ainsi, pour ainsi dire, la minéralisation de cette fibre.

Dans la pratique, on conduit la réduction de manière à diminuer autant que possible cette séparation de l'acide chromique. On pourra par exemple plonger d'abord les peaux chargées d'acide chromique dans un bain fort d'hyposulfite pour réduire la couche externe, puis on mettra les peaux sur le chevalet pendant quelque temps, et on terminera enfin la réduction dans un bain plus faible.

On a également, dans le même but, pris l'habitude de conserver sur le chevalet pendant une nuit les peaux sortant du premier bain, avant de les plonger dans le second. Le cuir tanné par la méthode à deux bains doit subir, comme le cuir tanné à un bain, l'opération dite de la neutralisation pour éliminer l'acide sulfurique fixé par la fibre.

C. — Insolubilisation de la fibre dermique par les sels ferriques

A l'heure actuelle, on peut dire qu'à de très rares exceptions près, le tannage aux sels ferriques ne présente aucun intérêt pratique.

Au point de vue théorique, si nous prenons, par exemple, une solution d'alun de fer et que nous y plongions une peau en tripe, on peut admettre que l'insolubilisation de la fibre se produit par un mécanisme qu'il est absolument inutile de reproduire, car il est identique à celui que nous avons décrit pour l'alun ordinaire. Au point de vue pratique, la peau subit un gonflement excessif, et l'on est conduit à un cuir très cassant et sans épaisseur.

Si l'on additionne la solution d'alun de fer d'une certaine quantité de sel marin et que nous reprenions les théories exposées pour le tannage à l'alun ordinaire, on peut prévoir que le gonflement qui se produit au cours du tannage est beaucoup moins accentué. On obtient alors au point de vue pratique un cuir de couleur jaune, susceptible de se nourrir et de donner en fin de compte un cuir vrai, utilisable à la rigueur.

Remarque. — Une des difficultés capitales du tannage aux sels ferriques consiste dans les difficultés que l'on éprouve à pénétrer régulièrement l'épaisseur de la peau. Le tannage a surtout lieu dans les zones externes et il se forme une gaine empêchant la pénétration plus profonde du sel minéral.

CHAPITRE II

Insolubilisation de la fibre dermique par les composés organiques

Les méthodes d'insolubilisation qu'il y a lieu d'étudier au point de vue de pratique actuelle, sont :

1° L'insolubilisation de la fibre par l'action des huiles de poisson ;
2° L'insolubilisation de la fibre par les tanins végétaux ;
3° L'insolubilisation de la fibre par le formol.

Nous ferons précéder l'étude de ces trois méthodes par l'exposé de quelques-uns des résultats obtenus au cours des recherches que nous avons faites depuis un an sur l'insolubilisation de la fibre dermique par les produits d'oxydation des phénols, jugeant que les résultats que nous avons obtenus éclairent d'un jour nouveau la théorie du tannage par les composés organiques.

Pour choisir un exemple tout à fait typique, supposons que l'on soumette des poids égaux de peau en tripe :

a) A l'action d'une solution d'hydroquinone en vase fermé en évitant tout contact avec l'air ;

b) A l'action d'une solution alcaline d'hydroquinone en vase ouvert et en agitant au contact de l'air, on constate :

1° Que dans l'expérience (*a*), la fibre ne s'insolubilise pas et ne se colore pas sensiblement, si on a évité avec le plus grand soin l'action de l'oxygène de l'air. La peau ne se tanne pas et reste toujours sensible à l'action de l'eau bouillante ;

2° Que dans l'expérience (*b*), où l'hydroquinone se trouve dans des conditions favorables à son oxydation, la fibre se colore petit à petit en rose tendre, rose violacé, violet, et enfin en brun. Au bout d'un temps relativement court, la fibre est parfaitement tannée et résiste absolument à l'action de l'eau bouillante.

De cette expérience, déjà signalée à propos de l'insolubilisation de la gélatine, il faut conclure que l'hydroquinone seule n'insolubilise pas la fibre dermique, tandis que ses produits d'oxydation la tannent parfaitement.

Pour démontrer plus nettement encore le principe que nous venons d'énoncer, il suffit de soumettre directement la peau en tripe à l'action des produits d'oxydation de l'hydroquinone, c'est-à-dire :

La quinhydrone et la quinone........................ en solution aqueuse

Dans ce cas, on voit la peau passer successivement par la gamme des couleurs signalées précédemment, c'est-à-dire devenir rose clair, puis violette et enfin brune. Lorsque la peau a subi d'une façon uniforme dans son épaisseur l'action graduée *d'une liqueur de quinone contenant seulement* 1 °/₀ *du poids de la peau en tripe en quinone, la fibre a été insolubilisée et transformée en un cuir dont la résistance à l'action de l'eau, des alcalis et des acides est supérieure à celle de tous les cuirs connus jusqu'à ce jour, cuir au chrome compris.*

Nous passerons complètement sous silence les applications industrielles auxquelles nous avons été conduits par les phénomènes que nous venons de décrire et nous examinerons seulement comment peut être expliqué le mécanisme de l'insolubilisation de la fibre.

Si l'on épuise à l'éther une liqueur de quinone usagée pour le tannage d'une peau, on constate qu'il est possible d'extraire du bain une quantité notable d'hydroquinone, facile à caractériser par ses réactions typiques. Il résulte donc de là, qu'une partie de la quinone a été réduite par la fibre et ramenée à l'état d'hydroquinone et que, conséquemment, la fibre a subi une *oxydation* en même temps qu'elle s'est insolubilisée. Comme la molécule albuminoïde constituant

la fibre dermique possède des groupements amidés, il est intéressant de voir d'abord comment la quinone agit sur les amines simples. On sait depuis longtemps que la quinone réagit sur l'aniline en régénérant de l'hydroquinone et en donnant successivement de l'anilinoquinone, et de la dianilinoquinone, conformément aux équations :

$$C^6H^5 - AzH^2 + 2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. = (C^6H^5Az)\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.\right) + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

$$2(C^6H^5 - AzH^2) + 3C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. = (C^6H^5Az)^2\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.\right) + 2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Nous croyons qu'il faut admettre, dans le cas de la fibre, une réaction analogue de la quinone sur les fonctions amidées de la molécule albuminoïde, cette réaction se produit d'aillenrs avec un dégagement de chaleur nettement accusé (¹).

Il est cependant possible que la soudure du résidu amidé avec le résidu quinonique se fasse par les atomes d'oxygène par suite d'une transposition moléculaire, et que la combinaison formée puisse être schématisée par les formules :

$$R - Az\left\langle\begin{array}{l} O - C \\ \quad CH - \ \ \ - CH \\ \quad CH - \ \ \ - CH \\ O - C \end{array}\right. \qquad\qquad \begin{array}{l} R - Az - O - C \\ CH - \ \ \ - CH \\ CH - \ \ \ - CH \\ R - Az - O - C \end{array}$$

Le phénomène d'insolubilisation par les produits d'oxydation de l'hydroquinone est extrêmement net. On peut mettre en évidence expérimentalement que ce n'est pas là un phénomène isolé, mais bien plutôt un phénomène d'ordre général que l'on peut observer, d'une manière moins accusée il est vrai, suivant leur facilité d'oxydation, sur d'autres phénols, comme nous l'avons déjà indiqué à propos de l'insolubilisation de la gélatine.

En résumé, de même que l'intervention de l'oxygène et des alcalis a déterminé ou du moins accéléré considérablement l'*insolubilisation* de la gélatine par les corps à fonctions phénoliques, ces même facteurs déterminent ou accélèrent considérablement l'*insolubilisation* de la fibre dermique par les mêmes substances.

Il faut bien remarquer qu'il est assez difficile de vérifier s'il n'y a eu réellement aucune insolubilisation de la fibre par un phénol *en l'absence de l'air* car il est extrêmement délicat d'éviter toute oxydation et de se mettre entièrement à l'abri de l'oxygène, aussi est-on plutôt ramené à comparer des degrés d'insolubilisation plutôt que des résultats absolus.

Cependant, dans le cas de l'hydroquinone, corps facilement oxydable, les phénomènes sont d'uue netteté remarquable et indiscutable. Si nous prenons, au contraire, un corps fixant difficilement l'oxygène de l'air, comme la résorcine, et ne se transformant pas en forme quinonique, les différences d'actions en présence de l'air et des alcalis d'une part, en leur absence d'autre part, est considérablement moins tranchée.

Il est bien évident que les phénomènes de tannage susceptibles d'être produits par l'hydroquinone au contact de l'air seront activés chaque fois qu'on se placera dans des conditions favorables à l'absorption de l'oxygène. C'est ainsi que l'on peut utiliser les travaux de G. Bertrand sur l'action de la laccase (*Bullet. Soc. Chim.*, XIII, 362), de Job sur l'action des acétates de cérium, de lanthane, de manganèse (*Compt. Rend.*, CXXXVI, 45), de Dimroth sur l'action de l'acétate de mercure (*Berichte*, XXXV, 2853), etc., etc., pour activer l'oxydation à l'air de l'hydroquinone et par suite pour activer l'insolubilisation de la fibre dermique.

D'après nos observations personnelles, il semble que parmi, les matières solubles abandonnées par la peau au cours du tannage, il se trouve des oxydases favorisant l'absorption de l'oxygène de l'air.

Lorsque l'on effectue directement l'insolubilisation de la fibre par la quinone en solution aqueuse, on constate que la présence d'un alcali active la fixation de la quinone sur les couches externes et que la couleur de la peau tannée fonce immédiatement.

En liqueur fortement acidulée, même par un acide organique comme l'acide acétique, il ne se

---

(1) Nous avons constaté dans les foulons de tannage des élévations de température de 20° C. au-dessus de la température ambiante.

forme pas de tannage. Il en est de même en présence du borax. Ces observations présentent certaines analogies avec le tannage au moyen des matières tannantes végétales. Nous y reviendrons ultérieurement.

Insolubilisation de la fibre par l'action des huiles de poisson

Ce mode de tannage qui porte le nom de *chamoisage* consiste, en *principe*, à imprégner la peau en tripe essorée avec des huiles de poisson (huile de foie de morue, huile du Japon) ou des huiles d'animaux marins (huile de baleine, de phoque, etc.) et à forcer la pénétration de ces huiles dans la peau humide par un foulonnage énergique. Ce foulonnage est interrompu, de temps en temps, par une exposition à l'air dans des conditions favorables à l'absorption de l'oxygène par les huiles. A mesure que le tannage s'avance, la peau prend dans toute son épaisseur une structure fibreuse et une couleur jaune d'or. La peau est ensuite débarrassée par des procédés appropriés de l'excès de matière grasse qui constitue un produit de grande importance en corroirie et que l'on désigne sous le nom de *moellon*.

La théorie de l'insolubilisation de la fibre par l'action des huiles de poisson a été très remarquablement étudiée par Fahrion (*Zeitsch. für angevandte Chemie*, **1903**, p. 665), et c'est cette théorie que nous avons adoptée avec d'autant plus de confiance que nos expériences sur le tannage par le produit d'oxydation des phénols ne font qu'intervenir en sa faveur.

D'après Fahrion, l'agent actif dans le chamoisage est un acide gras non saturé, possédant quatre liaisons éthyléniques, désigné par Heyerdahl (*Chem. Zeit. Rep.*, **1896**, p, 375) sous le nom d'*acide tarpinique* et auquel ce dernier auteur attribue la formule $C^{17}H^{26}O^{2}$.

Un acide non saturé existe dans les huiles de poissons et d'animaux marins, soit sous la forme de glycéride, soit sous forme d'acide libre, et ce serait surtout sous cette dernière forme qu'il interviendrait dans le chamoisage. Au contact de l'oxygène de l'air et à la faveur de l'extrême état de division dans lequel se trouve l'huile à l'intérieur de la peau, il se fixe 2 atomes d'oxygène à chaque double liaison pour donner naissance à une forme peroxyde de structure :

```
— CH — CH
   |    |
   O————O
```

se rapprochant par conséquent de la forme peroxyde attribuable à la quinone :

```
          C————————O
          |        |
   CH — /   \ — CH |
   CH — \   / — CH |
          |        |
          C————————O
```

De même que la quinone, cette forme peroxyde tend à céder une partie de son oxygène soit à la fibre dermique, soit même à l'huile non encore oxydée pour créer sur les doubles liaisons des formes monoxydes :

```
— CH — CH —
    \  /
     O
```

Ces formes monoxydes proviendraient donc d'abord de la décomposition des formes peroxydes, ensuite de l'oxydation par l'oxygène des peroxydes des formes éthyléniques :

$$— CH = CH —$$

D'après Fahrion, l'insolubilisation de la fibre proviendrait de la combinaison de la fibre oxydée avec les formes monoxydes des acides gras de l'huile. En somme, il y aurait absorption de l'oxygène de l'air par la matière tannante dont le produit d'oxydation déterminerait le tannage d'abord en oxydant la fibre, ensuite en se combinant avec elle. Tout se passerait donc comme nous l'avons démontré dans le cas du tannage à l'hydroquinone, et il y a déjà sans contredit une analogie fort intéressante entre la manière d'agir des deux corps de constitution chimique bien différente. A l'appui de sa théorie, Fahrion cite de nombreuses expériences montrant l'avidité que possède la fibre dermique pour l'oxygène, et nous ajouterons aux expériences de Fahrion les faits que nous avons signalés à propos de l'insolubilisation de la gélatine par certains oxydants comme l'eau de brome, l'eau de chlore, le sulfate cérique, le chlorure d'or, le chlorure de platine, etc.

D'après ce qui précède, les huiles résiduaires exprimées des peaux chamoisées ne contiendront plus les formes peroxydes, mais seulement les formes monoxydes, et c'est ce qui explique pour-

quoi ces huiles résiduaires ne possèdent pas des propriétés tannantes aussi actives que les huiles primitives.

Les oxyacides qui se trouvent dans les huiles résiduaires sont caractérisés par ce fait que leurs savons alcalins sont solubles dans les solutions de sel, en outre, ces oxyacides sont insolubles dans l'éther de pétrole. On les dose souvent dans les huiles résiduaires ou moellons sous le nom de *dégragène* et l'on attribue à leur présence les propriétés spéciales de ces huiles, propriétés qui justifient leur emploi en corroirie.

Un point assez important et un peu laissé dans l'ombre par Fahrion : c'est l'explication des propriétés spéciales des huiles de poisson et d'animaux marins au point de vue du chamoisage, propriétés que l'on ne retrouve pas dans les autres huiles siccatives malgré la présence d'acides gras à fonctions éthyléniques dans ces huiles. Il est fort probable que les huiles siccatives ordinaires, comme l'huile de lin, ne possèdent pas la propriété de former des peroxydes par absorption de l'oxygène de l'air, mais seulement des monoxydes. La possibilité d'obtenir des peroxydes dans les cas de l'acide tarpinique des huiles de poisson peut tenir à un ou plusieurs des facteurs suivants :

1° A la constitution chimique de cet acide. On sait, par exemple, que l'hydroquinone, diphénol 1,4, donne facilement la forme peroxyde (quinone), tandis que la résorcine, diphénol 1,3, ne permet pas d'obtenir une forme analogue ;

2° A la présence de certains corps qui, comme l'iode par exemple, possèdent à l'état de trace un pouvoir catalytique très accusé ;

3° A la présence de certaines oxydases provenant de l'origine et du mode de préparation de ces huiles.

Insolubilisation de la fibre par les tanins végétaux

On a beaucoup discuté et on continue encore à discuter la théorie de la fixation par la fibre dermique. Les chimistes qui se sont occupés de cette question tendent les uns à considérer cette fixation comme un phénomène d'ordre physique ; les autres, comme un phénomène se produisant avec intervention de réactions chimiques. On s'est donc trouvé en présence des mêmes incertitudes que pour l'explication des phénomènes de teinture.

La théorie chimique de la teinture qui a été émise et défendue par Knecht et par Léo Vignon, consiste à admettre qu'il se forme une véritable combinaison entre la fibre et le colorant. Elle assimile la fibre teinte à un sel dont les constituants sont la fibre d'une part, le colorant d'autre part. Cette manière de voir s'appliquerait évidemment de préférence aux fibres animales comme la soie et la laine qui possèdent des fonctions chimiques assez accusées.

La théorie physique de la teinture, qui a été proposée par Otto Witt, a été reprise d'une manière très brillante il y a quelques années par Sisley. D'après Otto Witt, lorsqu'un colorant dissous dans un liquide est enlevé par celui-ci à la fibre, c'est que le colorant est plus soluble dans la substance de la fibre que dans le liquide dans lequel il était dissous, il y a alors teinture. Vient-on à plonger la fibre teinte dans un liquide où le colorant est plus soluble que dans la fibre teinte, il y a démontage et le colorant abandonne la fibre pour teindre le liquide. C'est ainsi que la soie teinte en fuchsine dans une solution aqueuse abandonne tout son colorant lorsqu'on la plonge dans l'alcool absolu. Une simple addition d'eau à la solution alcoolique de fuchsine suffira pour que le colorant se fixe à nouveau sur la fibre.

D'après M Sisley, certains phénomènes de teinture qui pouvaient être considérés comme des arguments en faveur de la théorie de la salification, sont en réalité des preuves en faveur de la théorie de la dissolution. En particulier, M. Sisley a montré que diverses *bases incolores* de matières colorantes dérivées du triphénylméthane se dissolvent à chaud dans certains réactifs *neutres* ou même *basiques* avec une couleur tout à fait comparable à celle avec laquelle ces substances se fixent à chaud sur la soie ou sur la laine.

Dans certains cas (colorants acides), M. Sisley a montré que le partage de la matière colorante entre l'eau et un dissolvant organique neutre (alcool amylique, benzène, toluène, etc) présentait les mêmes particularités que le partage de la matière colorante entre l'eau et la fibre de soie ; c'est ainsi, par exemple, que le toluène n'extrait pas trace d'acide picrique à une solution aqueuse dont la dilution dépasse 0,01 $^0/_0$, bien que l'acide picrique soit 8 fois et demie plus soluble dans le toluène que dans l'eau. De même, il existe un état de dilution de l'acide picrique dans l'eau, pour lequel la soie décreusée n'extrait pas trace de cette matière colorante. Sans entrer dans le détail du remarquable mémoire de Sisley, nous signalerons cependant que Sisley explique ces phénomènes en démontrant qu'il se forme des *combinaisons moléculaires* entre les dissolvants et le colorant, chacun des deux dissolvants ayant une action dissociante sur ces combinaisons. Il put même réussir à préparer des combinaisons de ce genre avec un grand nombre de matières colorantes.

La première question que nous avons à nous poser est de savoir s'il existe une relation entre le phénomène de teinture et le phénomène d'insolubilisation de la fibre au moyen du tanin.

D'après Knapp, puis d'après Zacharias (*Zeitsch. für angew. Chemie*, **1907**, 1646), le tannage

et la teinture sont deux opérations identiques, et pour Zacharias toute matière colorante peut être utilsée comme matière tannante. Nous ne pouvons pas accepter nne manière de voir aussi simple. Nous estimons tout d'abord qu'il convient de ne pas confondre le phénomène de la *fixation du tanin* avec le phénomène de *l'insolubilisation d'une fibre par le tanin.*

C'est ainsi que si l'on soumet un premier échantillon de peau à l'action d'une solution d'acide gallotannique, un deuxième échantillon à l'action d'un jus d'écorce de chêne, on constate qu'ils absorbent tous deux les tanins respectifs et il semblerait que l'on a affaire dans les deux cas au même phénomène.

Mais si l'on soumet le premier échantillon à l'action prolongée de l'eau bouillante, on constate qu'il prend un aspect gélatineux et homogène dans son épaisseur, tandis que le deuxième tend à conserver sa structure fibreuse. En un mot, la fibre du premier n'est pas insolubilisée, tandis que celle du second l'est très notablement.

Nous serions tentés de voir dans la fixation pure et simple du tanin par la fibre dermique (cas de l'acide gallotannique) un phénomène de dissolution suivi d'une combinaison moléculaire facilement dissociable par l'eau et analogue aux combinaisons moléculaires isolées par Sisley dans le cas des matières colorantes. Mais il nous est impossible d'admettre qu'il en est ainsi dans le cas où il y a eu non seulement fixation du tanin par dissolution dans la fibre, mais encore insolubilisation de celle-ci (cas du jus d'écorce de chêne).

Dans ce dernier cas, nous ne nions pas que l'insolubilisation proprement dite soit précédée d'une période pendant laquelle les phénomènes d'ordre physique (capillarité, diffusion, osmose, dissolution) interviennent pour faire pénétrer la liqueur à l'intérieur des fibres, mais à partir du moment où la matière tannante est en contact avec la substance de la fibre, il est nécessaire, pour déterminer l'insolubilisation de celle-ci, que des phénomènes d'ordre purement chimique se produisent.

Pour nous rendre compte de la nature des phénomènes chimiques qui déterminent l'insolubilisation de la fibre proprement dite, nous nous permettrons de revenir sur nos expériences personnelles relatives au tannage à la quinone.

a) Nous avons démontré antérieurement que certains phénols qui n'insolubilisaient pas la gélatine et la substance dermique lorsqu'ils agissaient en l'absence du contact de l'air, étaient susceptibles de produire cette insolubilisation lorsqu'on les plaçait dans des conditions favorables à leur oxydation.

b) D'autre part, bien que la constitution exacte des différents tanins ne soit pas encore établie d'une manière indiscutable, on sait cependant qu'ils contiennent tous, dans leur molécule, des fonctions phénoliques différemment disposées sur des noyaux aromatiques. D'après leurs positions relatives, ces fonctions phénoliques présentent une tendance plus ou moins grande à l'oxydation, et l'on sait, en particulier, qu'il peut y avoir formation, par oxydation, de formes peroxydes quinoniques, lorsque deux OH phénoliques se trouvent disposés en para ou en ortho l'un par rapport à l'autre. Il résulte donc évidemment de ce qui précède que la facilité plus ou moins grande de fixation d'oxygène que présentent les différents tanins est une conséquence des situations respectives des hydroxyles phénoliques sur les noyaux aromatiques contenus dans leurs molécules.

c) Si nous rapprochons les faits signalés en *a*) et en *b*), il nous semble permis de conclure que *l'insolubilisation d'une fibre dermique* par les différents tanins sera d'autant plus accentuée que ces tanins sont plus facilement oxydables et par conséquent plus riches en produits d'oxydation, *ayant pris naissance soit sur le végétal d'où provient la matière tannante, soit ultérieurement.*

L'homologation que nous croyons pouvoir faire entre le tannage au tanin et à la quinone se justifie par un assez grand nombre de phénomènes communs aux deux méthodes d'insolubilisation. En dehors de ceux que nous avons déjà signalés, nous ferons remarquer encore que, comme pour la quinone, un cuir légèrement alcalin fixe plus rapidement le tanin qu'un cuir acide, mais cette fixation est superficielle. En outre, un excès de borax empêche tout tannage, aussi bien avec l'acide gallo-tannique par exemple, qu'avec la quinone.

L'action des produits d'oxydation des tanins sur la peau doit s'effectuer par un mécanisme analogue à celui que nous avons décrit pour la quinone.

Une partie de ces produits d'oxydation oxyde la fibre en agissant sur les groupements amidés et en revenant à la forme phénolique non oxydée. Une autre partie des produits d'oxydation se combine à la fibre oxydée.

Le rôle des produits d'oxydation des tanins, tel que nous venons de l'envisager, concorderait bien avec la propriété observée sur les jus tanniques usagés. On dit que ces jus sont doux, et qu'ils possèdent une astringence beaucoup moins accusée que les jus neufs. Cela tient à ce que le premier contact avec la peau a fait disparaître dans le jus neuf tous les produits d'oxydation *actifs* qu'il renfermait. Le jus usagé ne contient plus que des tanins à forme phénolique qui devront s'oxyder à nouveau pour produire des phénomènes d'insolubilisation.

Cette oxydation ultérieure du tanin et le rôle de l'oxygène de l'air dans les opérations du tannage au tanin sont indiscutables. Il est bien certain, par exemple, que pendant la sèche d'un cuir imprégné de tanin, il y a absorption d'oxygène. Cette absorption d'oxygène facilite simplement l'augmentation du tanin combiné aux dépens du tanin soluble à l'eau si l'oxydation est normale et s'effectue sur des liqueurs tanniques pas trop concentrées et légèrement acides (jus d'écorce, par exemple). L'oxydation occasionne des accidents de fabrication irréparables (cuirs cassants, cuirs noircis sans résistance, etc.) si l'oxydation est excessive et s'effectue sur des liqueurs tanniques concentrées et neutres (solutions fortes d'extraits tanniques, par exemple).

La richesse d'une liqueur tannique en produits d'oxydation est en relation avec les proportions de phlobaphènes qu'elle est capable de produire, et c'est pourquoi Boettinger (*Ann. Chem. Pharm.*, t. CII, 269), puis Fahrion (*loc. cit.*) admettent que les seules matières tannantes qui peuvent provoquer la formation du cuir sont celles qui peuvent fournir des phlobaphènes. Le tanin de la noix de galle qui ne contient pas de produits d'oxydation et qui ne fournit pas de phlobaphènes ne donne pas un véritable cuir.

Pour se rendre compte de la nature des phlobaphènes, décrivons les observations de Fahrion sur la formation et la nature des phlobaphènes du myrobolam.

Si on épuise à froid des myrobolams et qu'on soumette la liqueur ainsi obtenue à la filtration, on obtient une solution claire, mais cette solution se trouble très rapidement, surtout à chaud, par suite de la précipitation des phlobaphènes. Cette précipitation a lieu sans l'intervention de l'oxygène de l'air,car elle a aussi bien lieu en vase clos qu'au contact de l'air.La présence de corps susceptibles de s'oxyder, comme le sulfite de soude, ralentit la précipitation des phlobaphènes.

Pour Fahrion, les phlobaphènes sont probablement des produits de nature quinhydronique provenant de la combinaison des peroxydes avec les tanins non oxydés. Les peroxydes existeraient au début dans les solutions sous la forme soluble, tandis que les combinaisons quinhydroniques constituant les phlobaphènes seraient insolubles.

En présence de sulfite de soude, les peroxydes, au lieu de se combiner aux tanins non oxydés pour donner des formes quinhydrones, cèdent, de préférence, leur oxygène au sulfite. On explique ainsi facilement le ralentissement observé par Fahrion dans les formations des phlobaphènes en présence de sulfite de soude.

En résumé, lorsque la peau est placée dans une liqueur tannique, les phénomènes de capillarité et d'osmose déterminent la pénétration de la liqueur à l'intérieur de la fibre. Si la liqueur ne contient pas de produits d'oxydation, le tanin se dissout dans la fibre ou donne avec elle une *combinaison moléculaire* dont la formation active la pénétration du tanin. Cette combinaison moléculaire est dissociable par l'action prolongée de l'eau et la fibre n'est pas insolubilisée. Si la liqueur contient des produits d'oxydation, ceux-ci entrent en combinaison chimique avec la substance de la fibre et s'insolubilisent. Si le tanin est facilement oxydable à l'air, cette insolubilisation se poursuit pendant la sèche du cuir, car elle est alors favorisée par la structure fibrillaire du tissu dermique.

Le prof. Stiasny de Vienne a publié cette année (*Collegium*, **1908**) tout un ensemble de travaux tendant à démontrer que le tannage n'est qu'un phénomène de *précipitation colloïdale*. Cette manière de voir, très brillamment soutenu par le prof. Stiasny, n'expliquerait que la fixation du tanin sur la fibre et non l'insolubilisation de celle-ci ; elle ne mettrait nullement en évidence la différence d'action que l'on observe entre l'acide gallotannique d'une part et le tanin de l'écorce de chêne, d'autre part. Il n'en reste pas moins vrai, qu'au point de vue de la fixation pure et simple du tanin, le travail de Stiasny est extrêmement intéressant et qu'il mérite d'être signalé.

Insolubilisation de la fibre par le formol

Le tannage à la formaldéhyde n'a pas reçu en France de consécration industrielle. En Angleterre, la Société Pullmann a breveté et utilisé avec un certain succès un procédé consistant à utiliser la formaldéhyde en solution étendue en présence de carbonate de soude pour l'obtention d'un cuir blanc qui, après nourriture, présente l'aspect d'un cuir chamoisé.

D'après Griffiths (*Leather Trade Review*. **1908**), la présence de carbonate de soude ne serait pas nécessaire et certains sels minéraux, comme l'alun par exemple, permettraient une application possible de la formaldéhyde dans la pratique industrielle.

Les expériences faites par l'un de nous relativement à l'action de la formaldéhyde sur la gélatine ont montré que le produit obtenu n'était pas stable, qu'il ne résistait pas à l'action de la chaleur sèche, ni à celle de l'eau chaude, de telle sorte que l'on semble plutôt avoir une combinaison moléculaire (c'est-à-dire un dérivé d'addition), qu'une véritable combinaison chimique.

Cette manière de voir coïnciderait avec nos observations personnelles sur le cuir au formol. Nous avons constaté que des cuirs parfaitement souples, après leur fabrication, devenaient à la longue durs et cassants, comme s'ils perdaient petit à petit leur tannage.

La fibre formolée n'est donc pas insolubilisée.

L'ERREUR CONSTANTE OU RÉSIDUELLE DES TRAVAUX DE LABORATOIRE DANS LA DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES VÉRITABLES

Par **M. G.-D. Hinrichs**

(*Suite et fin*) (1)

VIII. — Revision des synthèses de l'azotate d'argent (2).

Pendant ces dernières quinze années nous avons examiné les synthèses de l'azotate d'argent à trois reprises ; les résultats furent publiés :

En **1894**, dans l'ouvrage *The True Atomic Weights* (XVI, 256 p., 8°, 7 plates, many illustrations). Voir : p. 75-89, p. 161, p. 32-34 ;

En **1901**, dans l'ouvrage *The Absolute Atomic Weights* (XVI, 304 p., 8°, 3 plates). Voir : p. 170-198 ;

En **1907**, octobre, dans le *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 454-457.

Dans ces recherches approfondies, nous sommes arrivé à la conclusion que les valeurs finales de Stas :

$$Ag = 107,93 \qquad \text{et} \qquad Az = 14,04$$

acceptées presque universellement pendant un demi-siècle, ne sont point démontrées par ces synthèses célèbres, lesquelles conduisent aux valeurs :

$$Ag = 108 \qquad \text{et} \qquad Az = 14,$$

valeurs que Stas avait dénoncées comme impossibles (*Abs. At. Wghts*, p. 170-174).

L'établissement de notre critérium (v. janvier **1909**) rouvre la question difficile et si discutée des vrais poids atomiques de l'argent et de l'azote. Nous avons trouvé que les valeurs données par Stas sont erronées, mais que notre valeur Ag = 108 n'est point exacte *si Stas a bien été en présence de* $AgAzO^3$, tandis que notre valeur Az = 14 reste confirmée.

Pour bien comprendre ces faits, il sera nécessaire de donner un sommaire des étapes de cette recherche épineuse dont l'importance pour la question de l'unité de la matière a toujours été reconnue.

Par des renvois à nos travaux cités, et par la construction à grande échelle d'un diagramme (ci-joint) représentant toutes les valeurs du rapport analytique en fonction du poids de l'argent employé, l'état exact de cette question fondamentale et subtile pourra être compris sans trop d'efforts.

En **1894** (*True At. Wghts*), nous n'avions à considérer que les travaux de laboratoire de Marignac et de Stas représentés par la figure (p. 455) du *Moniteur Scientifique* de juillet **1908**. Les déterminations de Stas nous donnent deux courbes : l'une pour *l'azotate desséché*, l'autre pour *l'azotate fondu* ; ces courbes sont irréductibles, mais se rapprochent avec l'accroissement du poids d'argent employé. Pour 550 à 560 grammes d'argent, la valeur de l'excès analytique serait nulle et Ag = 108 exactement. Les déterminations de Marignac donnent une droite coupant l'axe assez près de zéro ; ce serait Ag = 108 aussi. Donc, toutes les déterminations de Stas et de Marignac, montrant des erreurs systématiques très notables, s'unissent dans la valeur Ag = 108 (excès = 0) de laquelle les déterminations de Stas s'approchent avec l'accroissement du poids d'argent employé, tandis que les déterminations de Marignac y tendent avec le décroissement du poids d'argent pris.

Donc : Ag = 108 devait être la valeur acceptée par nous comme la valeur vraie du poids atomique de l'argent.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier **1909**, p. 5.

(2) Toute cette revision est contenue dans la figure ci-jointe, dont le cliché fut fait en mars et envoyé au *Moniteur Scientifique*, 7 mai **1908**, avec le manuscrit sect. VII. La rédaction finale du texte a été retardée par l'état de ma santé et par la nécessité de finir les travaux de laboratoire accumulés. Octobre **1908**.

En **1901** (*Absolute At. Wghts*), toutes les données de cette figure ont été discutées à fond ; les courbes complètement déterminées par les synthèses de Stas ont été représentées (planche II, en face de la page 176 de l'ouvrage cité) en lignes continues (de 90 à 400 grammes d'argent) et pointillées de 0 à 90 et de 400 à 560 grammes d'argent. *Les excès analytiques déterminent deux trajectoires de forme hyperbolique, dont le commencement* (*de* 0 *à* 90) *et la fin* (*de* 400 *à* 560) *sont douteux, fait indiqué sur la figure par le pointillement des traits.*

A cette époque (1901) les déterminations de Hardin (voir notre figure nouvelle) m'étaient bien connues (*Abs. At. Wghts*, p. 225), mais elles ne me paraissaient pas mériter assez de confiance (*l. c.*, p. 100-101). Donc, mes valeurs Ag = 108 et Az = 14 de 1894 sont maintenues dans mon ouvrage de 1901.

En octobre **1907** (*Moniteur Scientifique*, juillet **1908**, p. 454-457) nous avions aussi les déterminations récentes de M. Richards ; elles ne déterminent qu'un seul point, très près de l'axe des ordonnées (voir la figure, *l. c.*, p. 455) parce que le poids d'argent pris par M. Richards dans toutes ses déterminations était presque le même et assez petit (7,2 gr.). Il est donc impossible d'apprendre quelque chose sur l'erreur constante de ces déterminations ; leur concordance mutuelle, nous l'avons montré maintes fois, n'offre aucune garantie qu'il n'y avait une telle erreur constante notable (*l. c.*, p. 458-459).

Il serait absurde d'accepter cette seule détermination de M. Richards en rejetant toutes les autres ; ce serait éliminer tous les points fixés par les déterminations de Stas et de Marignac sur des poids d'argent s'élevant de 50 à 400 grammes, et adopter le seul point basé sur la détermination de 7 grammes d'argent répété six fois. Bien que M. Richards condamne les travaux de tous ses prédécesseurs (*l. c.*, p. 459), nous avons montré qu'il ne comprend point ce que la concordance de ses résultats a de fictif (voir la table en bas de la p. 458, *l. c.*, et nos remarques là-dessus).

Mais la valeur réelle du seul point déterminé par M. Richards pour la critique des déterminations expérimentales couvrant presque tout l'espace de la figure citée (p. 455) est que ce point tombe dans une région où nous n'avions pas encore des déterminations, et où nos courbes sont pointillées parce que nous n'avions que le seul point fixé par les moyennes des quatre synthèses de Marignac (voir n°s 1-4 sur la figure citée).

Il faudra donc combiner le résultat de M. Richards, de 1907, avec celui des déterminations 1-4 de Marignac, de 1844.

C'est ce que nous avons fait dans la nouvelle figure ci-jointe donnant les rapports analytiques comme ordonnées pour le poids d'argent pris comme abscisse ; c'est-à-dire que nous n'avons pas employé nos « excès analytiques » parce qu'il importe de présenter les faits de l'expérience directement. Dans cette figure, nous avons aussi représenté les déterminations (faites par électrolyse) de M. Hardin (1896). On voit qu'elles s'étalent presque de 1,57460 à 1,57500 (les extrêmes n°s 7 et 2) ; on voit aussi que ces valeurs furent obtenues en opérant sur des poids minimes d'argent. C'est précisément pour ces raisons que nous n'avons pas voulu les employer dans nos *Absolute At. Wghts*, **1901**.

La nouvelle figure donne toutes les synthèses (et électrolyses) de l'azotate d'argent faites jusqu'à présent, car nous avons ajouté la moyenne des déterminations de Penny, de 1839.

Pour effectuer la combinaison des déterminations de Marignac (n°s 1-4) et de Richards (n°s 10-15, les seules dont il a donné les résultats, voir *l. c.*, p. 457), il faut tirer la droite joignant ces deux points (les moyennes), laquelle sera le lieu géométrique de la moyenne de ces deux séries.

Si l'on donne aux déterminations de M. Richards et de Marignac le même poids (de précision, de certitude), le point marqué 1/2 sur la dite droite sera le lieu de la moyenne Marignac-Richards. Si l'on voulait donner aux déterminations récentes de M. Richards (1907) un poids 2, 3, 4 ou même 5 fois plus grand qu'aux déterminations Marignac (1843), faites il y a deux tiers de siècle déjà, les points marqués 2/1, 3/1, 4/1, 5/1 sur la dite droite seront le lieu correspondant de la moyenne finale Richards-Marignac. On voit que toutes ces hautes évaluations des travaux de M. Richards confirmeraient nos courbes pointillées, surtout les deux évaluations 2/1 et 3/1.

Il faudra donner aux expériences de M. Richards un poids bien supérieur de cinq fois à celui de Marignac pour détruire les courbes pointillées descendantes à l'ordonnée 1,57407 demandé par la valeur Ag = 108 exactement.

Les admirateurs des travaux de M. Richards ne peuvent guère donner un poids valant plus que le décuple de celui des travaux de Marignac ; dans ce cas, le lieu moyen Marignac-Richards est marqué 10/1, tombant très près de la ligne ABC pour Ag = 108 — 1/8 = 107,875 correspondant à l'ordonné 1,57474 comme rapport analytique.

Par ce procédé, les moyennes de Richards et de Marignac disparaissent de notre figure, étant remplacées par leur pesée moyenne dans le point 10/1 de la ligne droite Richards-Marignac.

Acceptant cette haute valeur :

Richards : *Marignac* = 10 : 1

on voit que la valeur combinée 10/1 s'aligne assez bien avec la courbe marquée « fondu » de Stas, tandis que la moyenne Richards s'aligne avec la courbe marquée « desséché », de Stas. Nous savons très bien que M. Richards a fondu sa petite masse d'azotate d'argent, mais on sait aussi bien que Stas a maintenu que ses grandes masses, fondues ou desséchées, étaient de l'azotate d'argent de haute pureté.

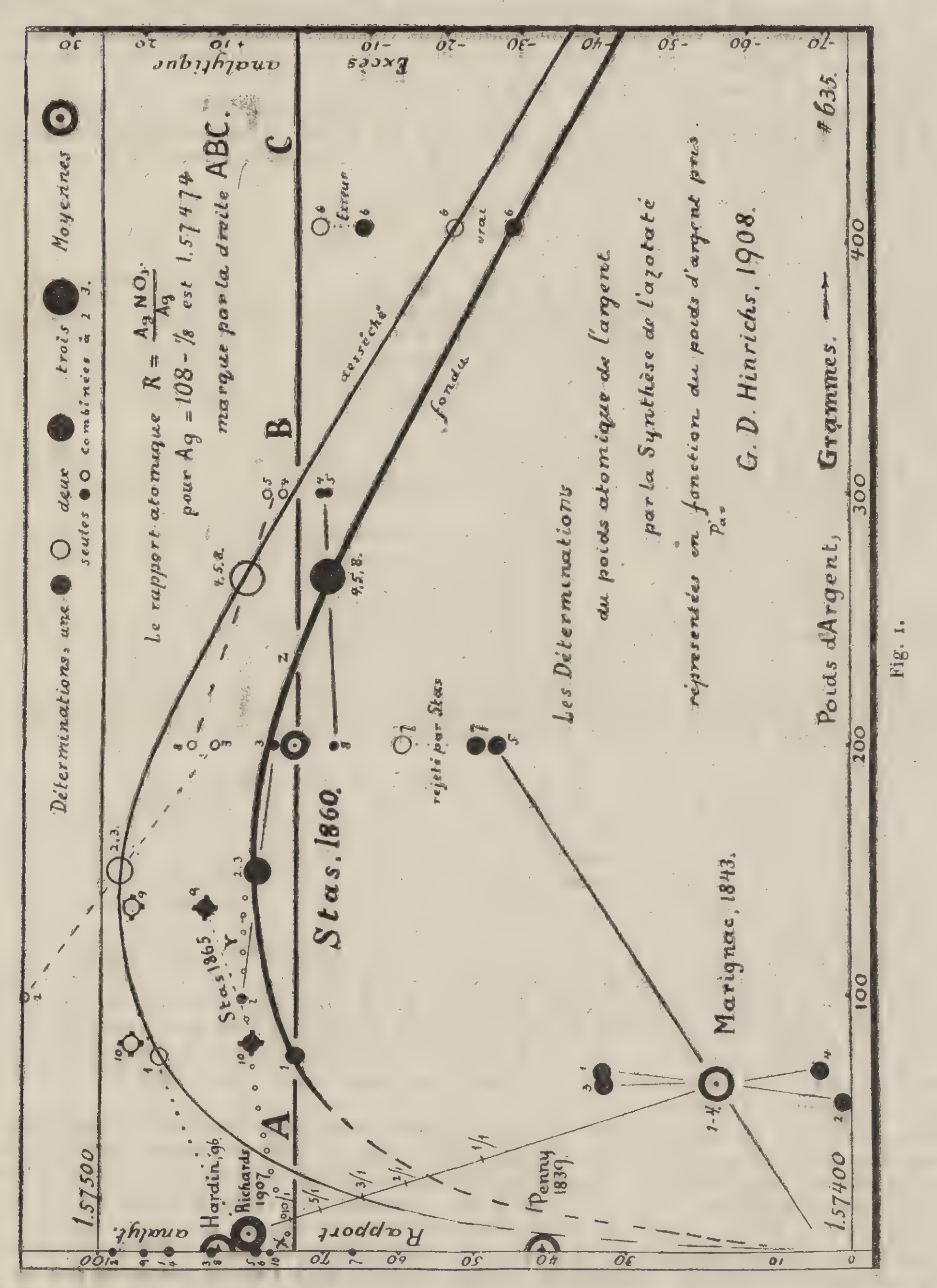


Fig. 1.

Lequel de ces deux azotates d'argent de Stas est donc l'azotate d'argent veritable AgO^3Az ? L'école [1] de Stas accepta l'azotate desséché ; car pour cet azotate les valeurs résultant pour Ag

(1) Van der Plaats (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, p. 518. **1886**) déclare qu'il ne peut décider le choix, mais que Stas, dans une lettre confidentielle du 18 avril **1886**, lui a déclaré que l'azotate desséché est le vrai azotate d'argent (Voir *True At. Wghts*, **1894**, p. 86).

s'écartent le plus du nombre 108. Quant à nous, ce n'est point un choix à faire, mais bien un fait à établir. Tâchons de lire ce fait dans les déterminations elles-mêmes, représentées dans la figure.

On y voit que *les variations* sont beaucoup plus grandes pour les déterminations de l'azotate desséché que pour l'azotate fondu ; de plus, on voit que pour l'azotate fondu les lignes sont presque horizontales, tandis que pour l'azotate desséché ces lignes de raccordement sont fortement inclinées C'est ce que l'on voit pour les déterminations voisines, faites sur des poids d'argent par trop différents. Voir les déterminations 2 et 3 combinées dans le point double (2, 3), et les déterminations 8, 4 et 5, combinées dans le point triple marqué (4, 5, 8).

Mais on sait que l'analyse chimique la plus exacte donnera des valeurs constantes pour des poids pris différents, c'est-à-dire que l'horizontalité des lignes de raccordement susdites est le critérium de l'exactitude de toutes les opérations ou de la pureté de la matière si les opérations sont faites de même.

C'est donc bien la courbe de l'azotate fondu qu'il faut accepter comme plus exacte que celle de l'azotate séché ; ainsi il faudra rejeter la courbe marquée « desséché » et retenir celle donnant les valeurs obtenues pour l'azotate fondu.

Ainsi, par une critique rationnelle, il nous reste finalement les quatre points : unique 1 ; double 2, 3 ; triple 4, 5, 8 ; unique 6, des sept déterminations de Stas faites en 1865, toutes pour l'azotate fondu. Nous avons aussi le seul point 10/1 représentant la moyenne Richards-Marignac. Ces points forment la courbe continue marquée sur notre figure, coupant l'axe des ordonnées en 1,57474, s'élevant doucement jusqu'à 10 (1865) et 2,3 (1860) et coupant, en descendant, l'horizontale A B C pour laquelle le rapport analytique est 1,57474 en un point pour lequel le poids d'argent pris est de 2 hectogrammes et demi.

La moyenne de toutes ces déterminations de Stas est bien 1,57474 correspondant à Ag = 108 — 1/8 = 107,875. C'est donc cette valeur qu'il faudrait accepter comme l'expression de toutes les déterminations expérimentales existantes.

L'école Néo-Stassienne demande, par son maître de rejeter toutes les déterminations antérieures et d'adopter les valeurs de haute concordance obtenues par leurs travaux de laboratoire faits avec toutes les finesses imaginables, grâce aux fonds donnés par l'Institut Carnegie On dit hautement qu'aucun des chimistes qui ont cherché à déterminer les poids atomiques dans le passé (heretofore) n'ayant réussi, il était devenu indispensable de faire des recherches nouvelles (*Moniteur Scientifique*, **1908**, 439, note 2, citation de la *Carnegie Publication*, n° 69, p. 72, **1907**), par lesquelles les valeurs vraies seraient enfin décidées.

Notre figure montre que toutes les déterminations expérimentales de toutes les écoles sont affectées d'erreurs, dont la grandeur s'est amoindrie par les progrès de l'art expérimental, mais qu'il sera impossible de réduire à zéro.

Quiconque a bien voulu nous suivre dans l'examen de toutes les déterminations faites sur l'azotate d'argent pendant presque un siècle, par Penny, 1839, par Marignac 1843, par Stas, 1860 et 1865, par Hardin, 1896 et par Richards, 1907 (toutes réunies dans notre figure ci-donnée), admettra que tout ce travail était également nécessaire et restera de valeur pour établir la vérité, et que cette vérité ne peut être acquise par l'expérimentation toute seule, mais demande des méthodes mathématiques qui doivent progresser *pari passu* avec le perfectionnement des méthodes d'expérimentation

Rejeter le travail de Marignac, à cause des travaux de Stas faits vingt années plus tard, serait commettre une injustice envers Marignac, chimiste aussi consciencieux et habile que Stas ; rejeter les travaux de Stas pour ceux de Richards, serait ajouter à l'injustice la manifestation d'ignorance, car après avoir éliminé l'azotate desséché, il nous reste du travail de Stas la grande courbe, tracée par nous depuis 1 jusqu'à 4 hectogrammes d'argent, laquelle serait caractéristique pour l'azotate vrai et à laquelle tout le travail de M. Richards n'a pu ajouter qu'un seul point pour le décagramme d'argent

Mais on dira : « les travaux de M. Richards ne montrent point d'erreur systématique si manifeste dans les travaux de Stas ». C'est bien vrai, car M. Richards ne s'est pas écarté de ce seul point, tandis que Stas s'est élancé hardiment dans la voie vraie ouverte par Dumas [1], par laquelle on peut s'approcher de la vérité ; car c'est seulement pour « faire des analyses ou des synthèses sur une grande échelle, en opérant des réactions très simples sur des corps très purs », que nous connaîtrons l'effet des erreurs systématiques qu'il est impossible d'éliminer au laboratoire et dont il nous faudra connaître la valeur, comme nous l'avons démontré par la construction des trajectoires donnant les rapports analytiques obtenus en fonction des poids employés [2].

---

(1) DUMAS. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 202, **1843**.
(2) Depuis **1893** : *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 755 ; t. CXVII, **1894** ; t. CXVIII, p. 530 et 531. *Truc At. Wghts*, **1894**, etc.

La seule raison pour laquelle les travaux de M. Richards ne montrent point des erreurs systématiques se trouve dans le fait qu'il n'a presque pas varié le poids pris pour ses synthèses. N'ayant point abandonné son point de départ initial, il n'a pu s'égarer dans un terrain inconnu; mais, en revanche, il n'a pas pu apprendre l'erreur de cette position initiale.

Donnons pour terminer la réduction des valeurs numériques des *synthèses de l'azotate d'argent fondu* faites par Stas (*True At. Wghts*, p. 76) et qui devraient s'interpréter de la façon suivante si Stas avait été véritablement en présence de $AgAzO^3$.

Pour $Ag = 108 - 1/8 = 107,875$

Le rapport atomique est :

$$\frac{AgO^3 . Az}{Ag} = \frac{169,875}{107,875} = 1,57474.$$

	Numéros	Argent pris	Azotate fondu	Rapport analytique	Excès analytique
1860	1	72,268	121,675	1,57474	0
»	2	99,993	157,477	81	7
»	3	199,986	314,933	77	3
»	4	299,996	472,403	71	— 3
»	5	300,000	472,411	70	— 4
»	6	404,997	637,413 (1)	45 (3)	— 27
»	7	200,000	314,901 (2)	—	—
»	8	200,000	314,938	69	— 5
1865	9	136,295	214,646	86	12
»	10	82,323	129,642	80	6
	Moyenne			72,6	— 1,4

L'ordre numérique des excès :

Excès..........	— 27	— 5	— 4	— 3	0	3	6	7	12
Numéros.......	6	8	5	4	1	3	10	7	9

est assez conforme à la loi de la probabilité, car les valeurs sont très petites et assez symétriques des deux côtés du zéro ; seuls les deux extrêmes sont un peu trop considérables, mais on sait qu'il y avait erreur grave dans le n° 6 et que le n° 9 fut fait hors de série (n°s 1 à 8), cinq années après (*Comptes Rendus*, t. CXLVI, p. 971, **1908**).

IX. — L'azotate d'argent de Stas et de Richards est-il vraiment $AgAzO^3$?

Dans toute cette discussion précédente nous avons accepté la formule $AgAzO^3$ comme l'expression vraie de la composition chimique de l'azotate d'argent obtenu par Stas et Richards à partir de l'argent pur et de l'acide azotique pur.

Jusqu'à la publication du travail récent de M Richards, nous avons considéré les écarts notables et systématiques dus à des erreurs expérimentales dont on n'a pu relever l'origine, mais qui sont manifestées dans les deux courbes distinctes hyperboliques représentant l'azotate desséché et l'azotate fondu de Stas (voir *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 455 et *supra*, p. 3, sect. VIII), le cliché de la dernière figure fut déjà fait en mars 1908.

Pour surmonter les déterminations de Marignac il fallut donner à celles de M. Richards un poids dix fois plus élevé ; il fallut aussi rejeter toutes les déterminations de Stas sur son azotate desséché ; alors la valeur du poids atomique de l'argent devient $108 - 1/8 = 107,875$ au lieu de 108 exactement. *Pour $Az = 14$ et $O = 16$ exactement, ce résultat est inévitable si l'azotate est réellement représenté par la formule $AgAzO^3$.*

Mais il faut bien se demander si nous avons des garanties expérimentales que l'azotate était vraiment conforme à cette formule ? Pour les expériences de Stas, nous avons la preuve qu'il

(1) Grande erreur de réduction au vide ; *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 456, note 1, demandant température — 200 ou pression 1 370 millimètres de l'atmosphère à Bruxelles !

(2) Rejeté par Stas lui-même.

(3) Valeur vraie après réduction au vide conforme à la température et la pression atmosphériques des autres déterminations. Voir *True At. Wghts*, p. 83.

avait *deux substances* distinctes, car nous trouvions deux courbes tout à fait distinctes ABCD et EFGH de la figure citée *(Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 455). Quant à M. Richards il a fait des expériences sur la pureté de son azotate (*Carnegie Publication*, n° 69, **1907**, p. 55 à 63); mais il n'a opéré que sur des quantités trop faibles et à peu près de poids égaux.

Aussitôt que j'ai eu fini mon travail considérable sur l'hydrogène par lequel j'ai réussi à établir le poids atomique du pantogène (*Comptes Rendus*, t. CXLVII, p. 797-800, **1908**, présentés par M. Lemoine), je me suis tourné de nouveau vers l'azotate d'argent pour tâcher une fois de plus de deviner cette énigme. La seule question restant ouverte est bien celle que j'ai mise en tête de ce paragraphe :

L'azotate d'argent de Stas et de Richards contient-il exactement trois atomes d'oxygène ?

Par les valeurs absolues Ag = 108, Az = 14 et O = 16 exactement *mais en nombre* $3 + \frac{x}{1000}$ on obtient le rapport atomique :

$$R = \frac{AgAzO^3 + \frac{x}{1000}}{Ag} = \frac{170 + 0{,}016\,x}{108} = 1{,}57407 + 0{,}00014\,x$$

et les trois dernières décimales du rapport seront pour :

$x =$	-1	0	$+1$	$+3$	$+5$
	393	407	421	449	477

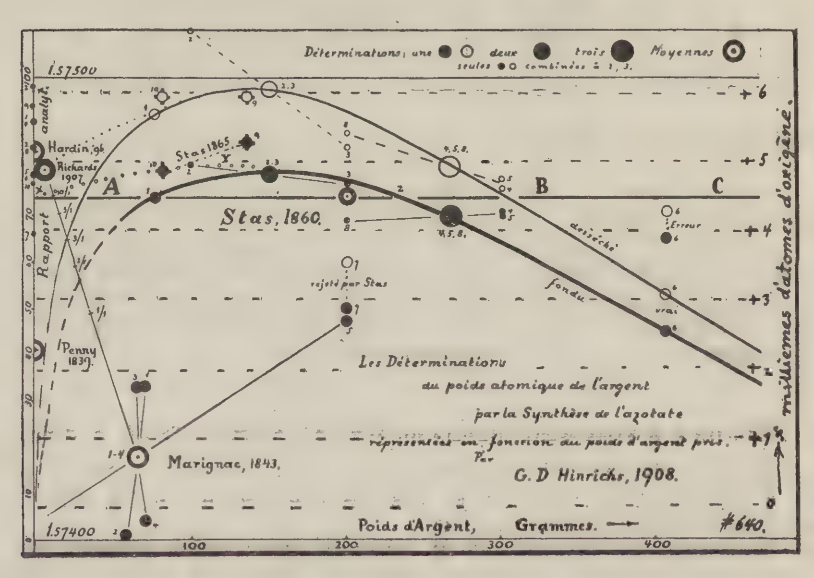


Fig. 2.

La figure ci-jointe est celle de la section VIII réduite et montrant les lignes pour $x = 1$ à $x = 6$. On voit que la moyenne adoptée pour Ag = 108 — 1/8 = 107,875 correspond à x = 4 millièmes et demi, c'est-à dire :

L'oxygène 3,0048 atomes au lieu de 3,0000.

Un tel excès d'oxygène (ou d'oxyde nitreux) n'est pas seulement possible mais il serait aussi variable avec le poids d'argent pris et son mode de chauffage Voici ce qu'à dit Schutzenberger sur cette question. Dans sa conférence au laboratoire de Friedel et sous la présidence de celui-ci, après avoir donné la première exposition dans une université d'Europe de mes *True Atomic Weights*, de **1894**, il a fait les observations suivantes (voir *Les actualités chimiques de Friedel*, t. I, p. 16 et 17, **1896**) :

« Toutes les fois que l'on décompose par la chaleur un composé, qui se résout par là en un produit gazeux ou volatil, il est extrêmement difficile d'éliminer les dernières traces du produit volatil dont une fraction, minime, il est vrai, mais qui peut être rendue sensible par des réactions délicates, reste fixée avec énergie au résidu non volatil (p. 16).

« Lorsque Stas transforme en nitrate sec et même fondu un poids connu d'argent pur, et déduit du poids du nitrate trouvé le poids atomique de l'azote nous ne pouvons écarter l'arrière-pensée que le nitrate résidu peut retenir une fraction de l'acide azotique employé en excès pour dissoudre l'argent, et que ce résidu, au lieu d'être AzO^3Ag, représente $AzO^3Ag + \delta.\ AzO^3H$ réellement (p. 17). »

Quant à la valeur obtenue, 108 — 1/8 = 107,875, j'ai trouvé depuis qu'elle est en conflit avec mes résultats antérieurs les plus remarquables, tels que le poids atomique du terbium (*Comptes Rendus*, t. CXLII, p. 1196, **1906**); du dysprosium (CXLIII, p. 855); du brome (CXLIV, p. 973, **1907**); du manganèse (CXLIV, p. 1343); du chlore (CXLV, p. 58); du radium (CXLV, p. 718, **1907**). Il n'est pas admissible que toutes ces coïncidences remarquables des déterminations de MM. Urbain (Tb, Dy), Baxter (Br), Baxter et Hines (Mn), Th.-W. Richards (Cl) et de Mme Curie (Ra) soient fortuites.

Il faudra donc finalement admettre que les grands écarts de Stas, représentés dans nos figures citées par les points des déterminations individuelles et par nos deux courbes distinctes pour les deux azotates (desséché et fondu), sont dus à une telle déviation du produit pesé de la formule acceptée $AgAzO^3$. La présence d'une trace d'oxygène occlus, variable avec le poids d'argent pris, comme aussi d'une trace d'oxyde d'azote suffira pour expliquer les erreurs systématiques que nous avons reconnues dans les synthèses de Stas.

« Je reprends donc (1), comme poids atomique de l'argent, la valeur 108 exactement, va-
« leur que j'ai défendue contre toute l'école de Stas pendant vingt années. Désormais, je ne
« l'abandonnerai que si l'on me démontre, par des expériences en série (demandées et pratiquées
« par Dumas) (1) que l'azotate de Stas et de Richards contient réellement et exactement trois
« atomes d'oxygène en combinaison avec un atome d'argent et un atome d'azote, sans traces pon-
« dérables d'oxygène occlus et d'oxydes d'azote. »

J'ai montré que je suis prêt à abandonner mes convictions les plus chères si je les trouve contraires à un seul fait réellement établi comme tel; mais pour me convaincre que le poids atomique véritable de l'argent diffère sensiblement de la valeur 108, il faudra désormais me présenter des expériences qui dépendent pour le résultat des propriétés de la matière elle-même plutôt que de l'habileté expérimentale d'un chimiste, considération déjà formulée et remplie par Berzélius (2).

Pour éviter tout malentendu je me hâte d'ajouter que les déterminations de M. Noyer sur l'hydrogène, employées dans ma note récente sur le poids atomique du pantogène (3) satisfont éminemment à ces deux conditions posées par nos maîtres Berzélius et Dumas, qui n'ont pas encore été surpassés sauf dans le travail de laboratoire (3).

Post-Scriptum. — J'ai réussi à effectuer la détermination directe de l'échelle des écarts sur les constructions employées, dans le *Moniteur Scientifique*, telles que : **1907**, p. 741, *fig.* 4, et **1908**, p. 163, *fig.* 1. Cela ne touche aucunement les rapports de ces écarts. Nous y reviendrons après que le travail important commencé avec les notes récentes (2 novembre, 14 décembre), sera complété (voir paragraphe III).

---

(1) La fin de ma « note sur le poids atomique véritable de l'argent » présentée par M. Gernez, séance du 14 décembre 1908 (t. III, p. 1302).

(2) *Själfbiografiska Anteckningar*, édition Söderbaum, Stockholm, **1901**, p. 49 ; aussi donné en fac-simile de l'écriture de Berzélius sur une planche.

Voir aussi : Sebelien, *Geschichte der Atomgewichte*, Braunschweig, **1884**, p. 13, renvoyant à *Gilberts Annalen*, XVIII, p. 587, **1814**.

(3) *Absolute At. Wghts.*, **1901**, p. 40-46. *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 59, note 2 ; **1907**.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Dosage de l'arsenic par la méthode de Gutzeit

Par MM. **Charles F. Sanger** et **Otis Fisher Black**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXVI, p. 1115.)

Plusieurs tentatives ont été faites pour appliquer les réactions de Gutzeit au dosage de l'arsenic, et cela spécialement en Angleterre depuis les empoisonnements causés par la bière en 1900. Kelenack et Kirkby (1) ont émis l'opinion qu'une évaluation approximative de l'arsenic contenu dans un échantillon de bière pouvait être faite en comparant la tache produite sur le papier au chlorure mercurique par une partie connue de l'échantillon, à celle produite par une quantité définie d'une solution étalon d'arsenic. Bird (2) a fait étudié avec soin les conditions par lesquelles la tache arsénicale sur le papier au chlorure mercurique pouvaient être obtenues et identifiées en tenant compte de l'action des hydrogènes sulfuré, antimonié, phosphoré. Bien que son travail suggère une application quantitative, il considère lui-même que l'essai est approximativement quantitatif, en ce que la tache que l'on a avec une quantité connue de la substance, par exemple la bière, peut être plus ou moins grande que celle correspondant à une limite fixe d'arsenic pour cette quantité, il le considère aussi comme un essai négatif. Treadwell et Comment (3) ont comparé les taches que l'on obtient par l'action de l'arsine sur le papier au nitrate d'argent avec celles d'une série d'essais avec une solution étalon d'arsenic La méthode appliquée par ces auteurs à la recherche de l'arsenic dans les eaux minérales a, paraît-il, donné de bons résultats.

Dowzard (4), a décrit une modification de la méthode de Gutzeit permettant la recherche de faibles traces d'arsenic dans un petit volume de solution, et suggère la préparation d'une série d'étalons de taches, qui doit être tenue à l'obscurité dans une bouteille bien bouchée. Thomson (5) a essayé de rendre la réaction quantitative, en faisant passer l'hydrogène arsénié dans un tube où était suspendu un fil de coton ou un papier saturé par une solution de chlorure mercurique, devant montrer par l'intensité de la tache produite sur lui la quantité d'arsenic présente. Thomson dit toutefois que ses résultats ne furent pas concluants Goode et Perkin (6) firent une série d'expériences afin de voir si la méthode de Gutzeit pouvait être rendue quantitative, et si une série d'étalons pouvaient être préparés qui fussent aussi permanents que les miroirs étalons du procédé de Berzélius Marsh. Des taches ont été faites comme d'habitude sur du papier au chlorure mercurique, mais l'impossibilité de les rendre permanentes a conduit à les abandonner pour des mesures quantitatives, sauf qu'une tache donnée puisse être comparée à des étalons fraîchement préparés Langsmier (7), dans le but de rechercher la présence de l'arsine non décomposée dans l'essai de Marsh, plaçait à l'issue du tube de sortie un papier imprégné d'une solution de chlorure mercurique, il ne semble pas qu'il lui ait paru possible d'employer quantitativement cette méthode, mais il paraît l'avoir employé à faire des taches ordinaires colorées avec succès pour doser approximativement l'arsenic dans la glycérine.

En dehors des auteurs que je viens de citer, sans aucun doute, il y a beaucoup d'expérimentateurs qui ont employé les réactions Gutzeit comme moyen d'analyse approximative, mais nous n'avons pas trouvé d'étude faite avec soin des conditions qu'il faut observer pour l'employer quantitativement avec précision

La difficulté principale consiste à différencier les taches produites par différentes quantités d'arsines, sur le papier imprégné, soit d'azotate d'argent, soit de chlorure mercurique; elle réside en ce que l'action est en partie à la surface et en partie à l'intérieur des fibres du papier Bien plus une seule couche de papier n'est pas toujours suffisante pour retenir tout l'arsenic dégagé et des taches provenant de quantités égales d'arsines peuvent ne pas avoir toujours la même intensité. Ces difficultés disparaissent entièrement si l'hydrogène arsénié agit le long d'une surface et non pas contre. Par suite la principale des modifications que nous proposons pour rendre les réactions de Gutzeit quantitatives consiste à faire passer l'arsine sur une feuille de papier imprégnée de chlorure mercurique, et à comparer la bande colorée ainsi obtenue à une série de bandes préparées avec des quantités connues d'une solution étalon d'arsenic L'insuccès de Thomson est dû à de mauvaises conditions d'expériences. Nos essais n'ont pas seulement confirmé la conclusion qu'avaient formulée la plupart de ceux qui ont expérimenté la méthode de Gutzeit, qu'au point de vue qualitatif l'emploi du chlorure mercurique est préférable à celui du nitrate d'argent, mais elles montrent aussi que le second de ces réactifs est préférable pour l'analyse quantitative.

Une étude soignée des conditions de la réaction, suivant le principe émis ci-dessus et exécutée

(1) *Arsenical poisoning in beer Prinkers*, p. 88 Ballière Tindall and Cox London, **1901**.
(2) *Analyst*, XXVI, 181, **1901**.
(3) Treadwell. — *Kurzes Lerhbuch der Analytischen Chemie*, Bd II, 138, **1902**.
(4) *Chem News*, 8613, **1902**.
(5) *Royal Commission of arsenical poisoning, Final Report*, vol. II, p. 58. Eyre and Spottiswoode London, **1903**
(6) *Journ. of Soc. Chem. Ind.*, XXV, 507, **1906**.
(7) *Journ. Ames. Chem. Soc.*, XXI, 133, **1899**.

presqu'entièrement sans connaissance du travail des auteurs dont j'ai parlé, a montré que la réaction peut être rendue la base d'une méthode simple et très suffisamment quantitative en ne prenant pas plus de précautions que pour l'analyse ordinaire.

Méthode

Papier sensibilisé au chlorure mercurique. — Dans ce but nous avons d'abord employé un papier filtre lisse de texture serrée, mais maintenant nous préférons nous servir du papier à dessin Whatman pressé à froid, il donne non seulement de meilleurs résultats de couleurs, mais à cause de sa plus grande solidité supporte mieux un traitement pour le développement et l'identification de la couleur. Un mètre carré de ce papier pèse environ 160 grammes (4 onces 1/2 par yard carré), on le coupe en bandes de 4 millimètres de large à l'aide d'une règle de métal ayant cette dimension, le coupage se fait au couteau ou mieux à l'aide d'une machine disponible dans n'importe quelle imprimerie. Les bandes qui doivent être propres et sans poussière sont sensibilisées en les plongeant à plusieurs reprises dans une solution à 5 $^0/_0$ de chlorure mercurique recristallisé jusquà ce qu'elles en soient imprégnées complètement, on les met ensuite à sécher sur une sorte de gril horizontal de tiges ou de tubes de verre puis on les coupe en bandes de 7 centimètres de longueur, rejetant les extrémités par lesquelles on les a tenues pendant l'immersion, ces feuilles sont gardées dans un tube fermé ou un flacon contenant du chlorure de calcium recouvert de coton de verre, on place ensuite le tout à l'obscurité jusqu'au moment de l'employer.

Appareil à réduction. — Cet appareil consiste en un flacon de verre de 30 centimètres cubes de capacité, fermé par un bouchon de caoutchouc pur percé de deux trous : à travers un de ces trous passe un petit tube à entonnoir de 15 centimètres de long environ, allant jusqu'au fond du flacon et étiré à sa partie inférieure de façon à ne présenter qu'un orifice de 1 millimètre, l'autre est traversé par un tube d'évacuation couché d'abord à angle droit puis en forme d'H horizontal dans le même plan, on lui fixe, à l'aide d'un bouchon de caoutchouc, un tube muni d'une petite boule de 12 millimètres de diamètre terminé par un tube plus long ayant un diamètre intérieur de 4 millimètres environ. La boule de ce tube (tube à dépôt) est remplie de coton presque absorbant peu tassé, et qui a été maintenu sur l'acide sulfurique pour assurer une complète dessiccation. Le bouchon de caoutchouc du tube de sortie peut au lieu du tube à boule porter un tube court de verre de 12 millimètres de diamètre rempli de coton, et auquel est relié le tube à dépôt par un autre bouchon de caoutchouc.

La simplicité ainsi que la solidité de cet appareil permettent de faire un certain nombre de détermination en même temps, en employant différents éléments, il est toutefois important que les flacons aient la même contenance et que le reste de l'appareil sert de dimensions aussi bien définies que possible.

Réactifs. — Nous avons employé le zinc et l'acide chlorhydrique de préférence au zinc et acide sulfurique, l'action ayant lieu plus régulièrement et sans addition de sensibiliseur. Le zinc connu sous le nom de zinc Bertha provenant du minerai de New-Jersey, ne contient pas d'arsenic comme nous nous en sommes assurés, et pas plus de 0,019 $^0/_0$ de plomb et 0,013 $^0/_0$ de fer, quant à l'acide *nous n'avons pas trouvé plus de 0,02 mgr d'acide arsénieux par litre.* La dilution dont nous nous sommes servis, une partie d'acide pour six d'eau équivaut à un degré normal de 1,5, la quantité d'acide diluée nécessaire à chaque analyse ne devait pas contenir plus de $1{,}10^{-5}$ mmgr. d'acide arsénieux, quantité indécelable par la méthode (1). Dans les essais à blanc, nous n'avons pas trouvé traces de soufre, phosphore, antimoine ou arsenic.

Mode opératoire. — On met dans le flacon 3 grammes de zinc granulé avec soin et uniformément, puis on place dans le tube à dépôt une bande de papier sensibilisée à une distance définie, tout le papier étant à l'intérieur du tube. On ajoute ensuite par le tube à entonnoir 15 centimètres cubes d'acide dilué et on laisse le dégagement se continuer pendant dix minutes au moins, au bout de ce temps le dégagement gazeux est aussi régulier que possible et l'atmosphère du tube à dépôt a un degré défini de saturation par la vapeur d'eau, de ces deux conditions dépend principalement l'uniformité de la couleur des bandes pour d'égales quantités d'arsenic, en même temps aussi l'absence d'arsenic dans les réactifs et l'appareil est confirmé dans la plupart des cas par la non coloration du papier sensibilisé, mais l'essai à blanc peut continuer autant que les circonstances le nécessitent. La solution à essayer est alors introduite en totalité ou en parties égales, pesée ou mesurée, pour le second cas nous nous servons d'un tube à essai de 30 centimètres cubes de capacité, à tubulure sur le côté et que l'on pèse en allant jusqu'à la deuxième décimale. A moins que la quantité d'arsenic soit très faible, il n'est pas nécessaire d'ajouter toute la solution, mais dans ce cas le volume ne doit pas dépasser 15 centimètres cubes à cause du volume du flacon. Quand la solution a été versée, au bout de quelques minutes le papier se colore, et le dépôt atteint son maximum en 30 minutes. On compare ensuite la bande colorée à des bandes étalons, on en déduit la quantité d'arsenic contenue par la solution.

Bandes colorées étalons. — On fait une solution étalon en dissolvant 1 gramme d'acide arsénieux sublimé à nouveau dans une faible quantité d'hydrate de sodium sans arsenic, acidifiant avec l'acide sulfurique et complétant à 1 litre avec de l'eau récemment bouillie. De cette solution (I) 10 centimètres cubes sont dilués à 1 litre avec de l'eau récemment bouillie donnant ainsi une solution (II) contenant 1 micromilligramme (10^{-2} mmgr.) d'acide arsénieux par centimètre cube ; dans l'essai de la sensibilité de la méthode nous avons préparé des solutions contenant 01 micromilligramme (III) et 0,1 mmgr. par centimètre cube.

On prépare alors des bandes colorées en opérant comme il a été dit plus haut, et employant pour cela

(1) Nous devons à l'obligeance de la Compagnie Baker et Adamson pour un échantillon d'acide chlorhydrique contenant une plus faible quantité encore d'arsenic, nous en discuterons l'emploi dans la discussion de la précision absolue de la méthode plus tard.

des quantités de II mesurées à l'aide d'une burette, en ayant soin de renouveler à chaque opération le zinc et l'acide. Pour les quantités d'arsenic les plus faibles, la couleur est jaune citron, puis à mesure que l'arsenic est en proportion de plus en plus grande, la couleur passe à l'orange puis au brun rouge.

Conservation et développement des bandes colorées. — La décoloration rapide des bandes a constitué un sérieux obstacle à l'utilisation de la méthode de Gutzeit pour des analyses quantitatives, et il nous a semblé nécessaire de trouver un procédé de conservation de ces bandes avant de considérer ce procédé comme entièrement pratique. Les agents principaux de décoloration étaient sans aucun doute la lumière et surtout l'humidité et le travail de ceux qui nous avaient précédé, était insuffisant pour nous guider dans l'étude du mécanisme des réactions, soit en ce qui concerne la formation de la couleur, soit au sujet de sa décomposition par l'eau. Le travail de Rose (1) sur l'action de l'arsine sur un excès de chlorure mercurique en solution, a montré qu'il se formait un précipité jaune brun ayant la formule empirique $AsHg^3Cl^3$, il considérait ce corps comme composé de chlorure mercureux et d'un composé d'arsenic et de mercure de formule As^2Hg^3. Mayençon et Bergeret (2) pensent que le composé est un mélange d'arsenic et de chlorure mercureux. Ignorant probablement le travail de Rose, Franceschi (3) faisait passer l'arsine à travers une solution aqueuse de chlorure mercurique, le liquide devenait d'abord jaune clair, puis rouge, et il se précipitait un corps d'abord jaune puis en présence d'un excès de gaz rouge foncé, « couleur de tabac espagnol ». Franceschi assigne à ce corps la formule $HAs : HgCl^2$. Lohmann qui ne mentionne pas le nom de Franceschi (4) confirme que la réaction se passe ainsi. Mais le produit rouge se décompose sous l'action de l'eau, devenant noir et dans ce cas une analyse était impossible, sauf à l'aide des produits de décomposition ; c'est ainsi qu'il a été possible d'assigner comme formule $AsHg^3Cl^3$. Lohman considère que la réaction est :

$$3\,HgCl^2 + AsH^3 = AsHg^3Cl^3 + 3\,HCl,$$

que la précipitation soit ou non complète, et que la décomposition du produit dépend : 1° de la présence de chlorure mercurique, dans ce cas on obtient de l'arsenic et du chlorure mercureux, ou 2° de l'absence de chlorure mercurique, cas où l'on trouve du mercure, de l'acide arsénieux et du gaz acide chlorhydrique.

Partheil et Amort (5) citent la formule donnée par Franceschi, mais supposent évidemment que c'est celle du corps jaune (s'il existe) et non du rouge, qui pourtant était indiqué dans le mémoire de Franceschi. De cette hypothèse et en tenant compte du travail de Lohmann que la réaction de la formation du corps jaune est la suivante :

$$2\,HgCl^2 + AsH^3 = AsHHg^2Cl^2 + 2\,HCl,$$

et pour celle du rouge celle donnée par Lohmann. Lohmann et Franceschi ont donné respectivement ces formules, mais chacun étudiant le corps rouge. Partheil et Amort donnent à ces corps les formules respectives :

$$HAs : HgCl^2 \quad \text{et} \quad As\,(HgCl^2)^3.$$

En faisant passer un excès d'arsine dans la solution où le corps rouge est suspendu Partheil et Amort ont obtenu un précipité noir Az^2Hg^3 et ceci trouve un rapport dans les réactions avec les iodures alkylés décrites par les auteurs dans un autre travail (6). Le travail est exposé de façon plus étendue dans un autre travail de Partheil (7). Par précipitation partielle d'une solution de chlorure mercurique par l'arsine, a été obtenu un corps jaune a qui a été donné la formule AsH^3HgCl donnée par l'analyse de ce produit évidemment impur. Partant de cette expérience et des résultats de Franceschi et de Lohmann, Partheil considère qu'on doit ajouter à ces deux substances une troisième formule $AsH^2.HgCl$. Tandis qu'il est évident que l'hydrogène de l'arsine est plus ou moins remplacé par le groupe chlorure mercureux, la formule de la substance rouge ne nous semble pas suffisamment prononcée et les réactions de la décomposition sont douteuses. Aucun argument n'a été énoncé pour montrer de façon définitive la relation entre le composé jaune ou les composés s'ils existent et le rouge. Le manque de temps nous empêche à présent d'étudier la réaction quantitativement, mais nous espérons que l'un de nous reprendra cette étude. Néanmoins les réactions qualitatives suivantes ont rendu possible le traitement des bandes colorées, de façon à ce qu'elles puissent se conserver longtemps, soit dans leur forme primitive soit à l'aide d'un développement et fixage.

L'enlèvement de l'excès de chlorure mercurique par traitement à l'alcool ou l'éther absolu n'offre pas une solution de la difficulté, les couleurs disparaissant à l'obscurité et en présence d'acide sulfurique. On sait que la couleur disparaît quand on fait bouillir avec l'eau ; l'eau froide agit plus lentement, la couleur ne disparaissant qu'au bout d'un jour ou deux, et la bande n'était plus *blanchie* mais teintée en gris. Bird (8) Goode et Perkin (9) ont observé l'action de l'acide chlorhydrique sur la couleur primitive, cette dernière est considérablement changée ; Goode et Perkin ont aussi noté l'action de l'ammoniaque sur les bandes colorées, mais n'ont pas trouvé d'action utilisable dans la préparation des bandes étalons.

L'effet évident, même d'une faible quantité d'humidité, nous a conduit à adopter le procédé suggéré par Panzer (10) pour la conservation de nos étalons, sous la forme qui a été appliquée pour les taches métalliques étalons de l'appareil de Marsh. Un tube de verre sec et propre de 5 millimètres environ de diamètre est fermé à une extrémité où l'on place un peu d'anhydride phosphorique couverte par du coton de verre sec, on introduit ensuite la bande, la partie colorée en bas, en fixant avec un peu de baume de Canada, et le tube est scellé. Il est possible ainsi de conserver une série d'étalons pendant

(1) *Pogg. Ann.*, LI, 423, **1840**. — (2) *Comptes Rendus*, LXXIX, 118, **1874**.
(3) *L'Orosé*, XIII, 289, **1890**. — (4) *Pharm. Zeitung*, XXXVI, 748 et 756 (**1891**).
(5) *Ber.*, XXXI, 594 (**1898**). — (6) *Ibid.*, XXXI, 596. — (7) *Archiv. Pharm.*, 237, 121 (**1899**).
(8) *Loc. cit.* — (9) *Loc. cit.* — (10) *Zentralblatt*, LXXIV (1), 821 (**1903**).

plusieurs mois, bien que l'apparence brillante de la couleur soit perdue au bout de quelques semaines.

On peut développer les bandes par traitement à l'acide chlorhydrique concentré de degré normal 5 (une partie d'acide pour une d'eau). Cette opération, a lieu dans un petit tube à essai, à une température ne dépassant pas 60°C. et ne doit pas dépasser 2 minutes; sans quoi le papier se désagrège La bande de papier est alors lavée à l'eau courante et séchée, la couleur de la bande humide est rouge foncé brillant par les teneurs élevées, tandis que pour les teneurs plus faibles, la couleur jaune est plus foncée que primitivement. La longueur des bandes est plus grande que primitivement et au séchage la couleur devient plus vive. On peut les garder en tubes scellés comme il a été indiqué précédemment, elles durent davantage que les autres. Si la bande colorée est traitée par une solution normale d'ammoniaque, il se produit une coloration noire sur une étendue plus considérable que la coloration primitive Cette couleur dure plus que les autres, mais il faut conserver les bandes sèches en tubes scellés, en employant au lieu d'anhydride phosphorique la chaux vive en poudre.

Précautions a prendre

En ce qui concerne la réduction de l'arsenic, les précautions sont les mêmes que celles observées pour la méthode de Berzélius-Marsh appliquée à de faibles quantités d'arsenic. La solution ne doit pas contenir de matière organique qui puisse empêcher la réaction, ni de métaux pouvant empêcher ou retarder la formation de l'arsine, il ne doit pas y avoir de soufre sous forme réductible en hydrogène sulfuré; de faibles quantités de ce gaz, comme on le sait, gènent la réaction de Gutzeit, et la plupart des analystes ont l'habitude de faire passer l'hydrogène arsénié sur du papier ou du coton de verre contenant de l'acétate de plomb ou un sel de ce métal, avant qu'il n'entre en contact avec le chlorure mercurique. Comme nous avons éliminé le soufre avant l'essai, nous n'avons pas trouvé cela nécessaire, sauf dans certains cas où l'emploi d'un tube à dépôts allongé permet l'introduction d'un papier traité par l'acétate de plomb et sec. Il faut aussi oxyder les phosphites et hypophosphites avant l'introduction de la solution, et ordinairement il peut y avoir peu de danger de la présence de faibles quantités de phosphines pouvant résulter de la présence accidentelle de composés réductibles de phosphore. Il ne doit pas y avoir d'antimoine, mais de très faibles quantités de stibine ne perturbent pas l'examen, bien qu'elles puissent empêcher le dosage de l'arsenic ; l'acide nitrique libre doit être évité. Les arséniates nécessitent un traitement particulier que nous discuteront plus loin.

Précautions spéciales

Afin d'être sur de la longueur et de la coloration des bandes pour des quantités égales de la même solution il faut observer les règles suivantes :

1° Les flacons à réduction doivent avoir les mêmes volumes et les tubes à dépôts le même calibre ;

2° La quantité de zinc employée doit être toujours la même et la granulation uniforme ;

3° Le volume d'acide dont on se sert doit être bien défini comme sa concentration ;

4° Le coton absorbant doit être parfaitement propre et suffisamment sec ; on doit le conserver dans un dessiccateur avant de s'en servir, en prendre approximativement la même quantité dans tous les cas en le tassant dans la boule de la même manière ;

5° Le gaz qui passe sur le papier sensibilisé doit être humide d'une façon aussi constante que possible ; en conséquence le papier ne doit pas être humide ni le gaz desséché : dans le premier cas, la coloration ne s'étendrait pas sur une longueur régulière, et serait imparfaite, dans le second elle serait répartie sur toute la longueur du papier et l'action pourrait même ne pas être totale. Nous avons vérifié ce dernier point en ajoutant un tube capillaire en verre dur, où nous avons obtenu en chauffant un miroir brillant d'arsenic, inversement en opérant comme on doit le faire, nous n'avons pu trouver d'arsenic soit par ce procédé soit en introduisant une deuxième bande de papier sensibilisé;

6° Après 10 ou 12 opérations sur le même flacon, l'atmosphère du tube à dépôt devient trop humide et les bandes colorées sont par suite trop courtes ; on doit alors remplacer le coton. Afin d'avoir dans l'opération suivante un degré de saturation suffisant, le dégagement d'hydrogène doit être poursuivi plus longtemps, par exemple, une heure avant d'ajouter la solution à essayer, il est possible de s'assurer de manière convenable de cette saturation en laissant toute la nuit le zinc et l'acide en contact dans l'appareil.

En observant ces précautions nous avons obtenu des bandes de coloration régulières et uniformes pour des quantités égales d'arsenic, en nous servant d'appareils de volume définis. de réactifs de concentration fixe de papier sensibilisé avec soin, et en faisant passer le gaz arsénié sur le papier dans un état d'humidité aussi bien réglé que possible. Sans ces précautions qui ne demandent pas de grands soins, la méthode ne donne pas de résultats quantitatifs satisfants.

Données analytiques

La méthode, en ce qu'elle concerne le dosage de l'arsenic dans une solution préparée avec soin pour la réduction a été mise à l'épreuve par l'analyse des solutions suivantes contenant diverses quantités d'arsenic qui étaient inconnues à l'opérateur sauf dans les expériences 5, 8, 7 et 9 ; dans ces 4 cas particuliers, on a fait la comparaison avec des étalons conservés depuis plus de trois mois, et la lecture à l'aide des bandes, a été confirmée par les étalons obtenus par développement des bandes primitives avec l'ammoniaque.

Dans les circonstances ordinaires nous ne pensons pas que la méthode, donne une précision de plus de 5 à 10 %.

TABLEAU I

Numéro de l'analyse	Poids de As^2O^3 pris	Poids total de solution diluée	Poids de la solution diluée prise pour l'analyse	Résultat de la lecture de la bande	As^2O^3 trouvé	As^2O^3 trouvé moyenne	As^2O^3 °/₀ trouvé
	Milligrammes	Grammes	Grammes	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes	
6	0,05	21,21	5,75	0,009	0,033		
			6,05	0,012	43	0,038	76
8	0,10	24,13	5,74	0,024	100		
			7,16	0,027	091	0,096	96
2	0,25	24,95	3,5	0,037	26		
			2,7	0,025	23	0,25	100
1	0,50	26,11	1,0	0,018	47		
			1,3	0,025	5	0,49	98
7	1,00	25,02	0,39	0,014	9		
			0,76	0,028	92	0,91	91
9	1,00	23,76	0,35	0,013	88		
			0,48	0,022	1,09	0,99	99
5	1,50	23,88	0,47	0,027	1,37		
			0,47	0,027	1,37	1,37	92
4	2,00	25,51	0,66	0,055	2,15		
			0,51	0,055	1,75	1,95	48
5	2,50	27,04	0,19	0,018	2,13		
			0,34	0,028	2,24	2,19	88
					Moyenne du °/₀		93

Notes analytiques

Papier sensibilisé. — Nous avons trouvé que le papier sensibilisé, maintenu sec et à l'abri de la lumière ne perd pas à beaucoup près sa sensibilité au bout de plusieurs mois. il se produit à la longue une très faible réduction en chlorure mercureux, le papier conservé depuis longtemps noircissant légèrement quand on le traite par l'acide chlorhydrique, qu'on le lave et qu'ensuite on fait agir sur lui l'ammoniaque ou le chlorure aurique (voir plus loin pour cet essai). Bien que ceci n'ait pas une influence considérable sur les résultats, il est préférable de ne pas se servir de papier trop longtemps conservé.

Contrairement à Goode et Perkin (¹), nous n'avons pas trouvé d'avantage à nous servir de bromure mercurique au lieu de chlorure ; ni la solution du premier qui devient par addition trop diluée, ni la solution alcoolique ne donnent un papier de sensibilité plus grande que celui préparé avec le chlorure. La solution alcoolique de chlorure s'évaporant plus rapidement laisse sur le papier une surface moins grande de sel que par l'évaporation plus lente de la solution aqueuse.

Appareil. — S'il est nécessaire d'examiner de plus grandes quantités de solution il vient à l'esprit qu'un plus grand flacon à réduction doit être utilisé, dans ce cas de faibles variations dans la méthode sont indispensables et la précision absolue de la méthode peut en être diminuée.

Nous n'avons pas trouvé d'apport d'arsenic par les bouchons de caoutchouc, et nous n'avons pas cru par suite, diminuer la simplicité de l'appareil en le faisant tout en verre, avant de se servir des bouchons, ils sont traités par un alcali dilué à l'ébullition puis lavés.

Quoique nous ne l'ayons pas fait nous-mêmes, il semble évident que l'on puisse opérer la réduction électrolytique de la solution, si cela était désiré.

Réactifs. — D'après la précision de la méthode ce que montre la discussion ci-dessus, il est évident que le zinc dont nous nous sommes servis est très sensible. Le fer qu'il contient, est environ un septième de la quantité présente dans un zinc, que Chapman et Law ont montré être suffisamment sensible pour la méthode de Marsh, Chapman et Law (²), Parsons et Stewart (³) ont montré comme on le sait que c'est au fer que doit être attribuée l'insensibilité de beaucoup d'échantillons de zinc.

Nous avons aussi étudié l'effet dû à la présence d'autres métaux sur la sensibilité du zinc L'un de nous (⁴) a confirmé ce fait bien connu de la rétention d'arsenic par le chlorure platinique ou le sulfate cuprique, nous n'avons jamais remarqué de perte d'arsenic dans la méthode de Marsh en laissant au contact de notre zinc une feuille de platine brillante et en employant l'acide chlorhydrique ou sulfurique. La précision de notre méthode n'est pas non plus modifiée par l'emploi d'une feuille de platine. L'emploi de zinc recouvert avec soin de cuivre, suivant la méthode de Lochermann (⁵) n'introduit pas de différence dans les résultats, ni l'addition de sels d'étain ou de plomb pendant la réduction Pour granuler le zinc, le métal fondu dans une casserole de porcelaine est versé d'une hauteur de 6 pieds dans une couche d'eau froide de deux pieds d'épaisseur à travers un tamis en porcelaine chauffée.

Le dosage de l'arsenic dans l'acide chlorhydrique, a été fait de deux façons sur des échantillons de 100 centimètres cubes : l'acide était distillé jusqu'à moitié de volume, ce qui est suffisant comme nous l'avons montré (⁶) dans un mémoire précédent, pour chasser tout l'arsenic, le résultat de la distillation

(1) *Loc. cit.*
(2) *Analyst.* XXXI, 3 (**1905**).
(3) *Journ. Ann. Chem. soc*, XXIV, 1005 (**1902**).
(4) *Proc. Am. Acad.*, XXVI, 24 (**1891**) *Am. Chem. Journal* XIII, 431 (**1891**).
(5) *Zeits, angew. Chem.*, XVIII, 416 (**1905**).
(6) *Proc. Am. Acad.* LXIII, 327 (**1907**); *Zetsch. anorg. Chem.*: XVI, voir le mémoire suivant.

était recueilli dans 35 centimètres cubes d'acide nitrique et évaporé avec un peu d'acide sulfurique. On laissait ensuite l'acide tomber goutte à goutte dans l'acide nitrique chaud, et le mélange était ensuite évaporé. Plusieurs résidus obtenus par l'un et l'autre de ces procédés, d'échantillons de 100 centimètres cubes donnaient des résultats concordants soit avec les taches brillantes de la méthode de Marsh, soit avec les bandes colorées de Gutzeit. La moyenne de toutes les analyses fut 0,002 mgr. pour 100 centimètres cubes ou 0.02 mgr. par litre. L'acide était transporté dans une tourie et nous n'avons jamais observé d'accroissement dans la teneur en arsenic en l'abandonnant à lui-même, ce qui n'eut pas été le cas si le verre contenait de l'arsenic, il vaut mieux toutefois que l'acide soit transporté ou conservé dilué ou concentré dans des flacons enduits de cérésine.

Nous avons remarqué que l'acide nitrique de la tourie qui ne présentait pas trace d'arsenic, en prenait un peu du récipient où il était conservé à la longue. Nous l'avons alors toujours conservé dans des flacons enduits de cérésine. Il y avait une faible quantité de paraffine. Des échantillons de 50 centimètres cubes de cet acide, évaporés avec un peu d'acide sulfurique, donnaient des résidus sans traces d'arsenic, on doit comme nous le disons plus tard modifier le procédé, car l'arsenic d'un résidu nitrique est à l'état d'acide arsenique.

Le second échantillon d'acide chlorhydrique avait été transporté dans des flacons enduits de cérésine et l'acide dilué y était aussi conservé. Deux échantillons de 100 centimètres cubes, furent versés dans l'acide nitrique et évaporés avec de l'acide sulfurique. les résidus furent réduits par l'acide sulfureux sans arsenic et donnèrent des bandes correspondant à 0,3 et 0,5 mgr. d'anhydride arsénieux respectivement, ce qui est équivalent à 0,004 mgr de ce corps par litre

Mode opératoire A la fin d'une opération. on observe un faible sublimé en forme d'anneau à l'intérieur du tube à dépôt, quand la bande colorée est en contact avec le verre. avec de très faibles quantités d'arsenic ce sublimé est blanc, mais il est habituellement coloré légèrement, ce qui est probablement du au transport du chlorure mercurique par volatilisation ou action capillaire, et une faible réaction colorée sur le dépôt en résulte. La quantité est sans influence sur le résultat, mais il faut nettoyer le tube avec du coton sec avant qu'il ne resserve. La température après la réduction ne doit pas trop s'élever, car l'équilibre d'humidité dans le tube à dépôt est perturbé par l'excès d'humidité entraîné, en conséquence, le procédé de Bird (1) qui consiste à échauffer le liquide à réduire à son point d'ébullition ne peut s'adapter à la méthode. Nous n'avons pas trouvé d'avantages à nous servir de grandes quantités de zinc comme certains le recommandent spécialement dans la méthode de Marsh, et nous ne croyons pas nécessaire que le zinc soit entièrement dissous.

Bandes étalons. — Nous avons depuis longtemps remarqué que les solutions de 0,01 mgr. par centimètre cube subissent une transformation quand on les abandonne à elles mêmes, il en résulte que le même volume ne donne pas la même longueur de coloration ni la même intensité de tache à éclat métallique avec l'appareil de Marsh. La transformation très rapide avec des solutions plus diluées et la solution IV contenant 0.1 mgr par centimètre cube, n'a pas de valeur comme type au bout d'un jour ou deux. La transformation est retardée par l'emploi d'eau bouillie pour la dilution, ce qui conduit à l'hypothèse qu'il doit y avoir oxydation avec formation d'acide arsénique, qui comme on le verra plus loin ne donne pas la même intensité de couleur en un temps donné que son équivalent d'acide arsénieux. Bien plus le traitement d'une solution ancienne par l'acide sulfureux n'augmente pas la quantité d'arsenic pour une quantité donnée autant que nous avons pu le déterminer. La solution IV (0.1 micromgr.) dut être fraîchement faite avant de s'en servir, la solution II (10 micromilligrammes) peut se conserver pendant plusieurs semaines et la solution I (1 milligramme) ne doit pas être employée si elle est trop ancienne

Le dépôt coloré est naturellement sur les deux faces du papier, si ce dernier coupe en deux parties égales le tube, la coloration est la même des deux côtés il arrive qu'il y a souvent une légère différence, et qu'en conséquence le papier peut être plus foncé d'un côté que l'étalon, et plus clair de l'autre. La série d'étalons est aussi une série de moyennes. quoique les densités de couleurs ne varient pas beaucoup et que regardées d'un côté ou de l'autre elles ne semblent pas colorées régulièrement, on doit donc monter la série de façon à pouvoir examiner les deux faces du papier et que l'intensité moyenne soit comparée à celle de l'étalon. L'essai est très facilité par un traitement de la bande examinée ou de son double à l'acide chlorhydrique ou à l'ammoniaque (ce dernier est préférable) et comparant avec les étalons correspondants.

Traitement des bandes. — Quelle que soit la composition du composé rouge, il est probable que la réaction est seulement complète en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Comme on l'a déjà dit un lavage à l'eau chaude fait disparaître les couleurs, l'eau froide amène une décoloration graduelle, mais elle est suivie d'une sanction secondaire où il se forme une substance grise. cette action de l'eau a été étudiée par traitement à l'acétate de sodium, une série de bandes étalons fut immergée dans de l'acétate de sodium demi-normal pendant 2 heures à froid, la couleur rouge donna place à une teinte jaune brillante uniforme légèrement orangée ; après avoir été pressée entre du papier filtre la série de bandes fut mise encore humide en tubes scellés. En 24 heures le jaune était changé en un blanc terne, sans coloration sauf pour les teneurs élevées, le jour suivant il y eut une transformation en gris faible devenant plus foncé au bout de plus longtemps.

La coloration noire avec l'ammoniaque. suggère la présence de chlorure mercureux, mais elle n'est pas claire si avant que la couleur noire soit formée il y a une décomposition en chlorure mercureux. Si la bande rouge est traitée par l'acide chlorhydrique, lavée puis placée dans l'ammoniaque la couleur n'est pas d'un noir intense mais plutôt grisâtre.

Une autre réaction intéressante est celle du chlorure aurique. Si la bande après traitement par l'acide chlorhydrique est placée dans un petit tube à essai avec quelques gouttes d'une solution centi-

---

(1) *Loc. cit.*

normale de chlorure aurique et abandonnée à elle-même pendant 5 ou 10 minutes on obtient une belle coloration pourpre, cette réaction est caractéristique pour de plus grandes quantités d'arsenic.

Il est possible d'interpréter de diverses façons les réactions des formation, développement, décomposition des bandes colorées, mais il faut faire une étude quantitative avant d'exprimer une opinion, non seulement en ce qui a trait à la constitution du composé rouge, le mécanisme de sa formation et décomposition, mais aussi sur l'existence des composés jaunes intermédiaires. Birn a appliqué la réaction de Bettendorff aux taches, de la façon suivante : le disque de papier contenant la couleur est traité par un ou deux centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et chaud, le produit de cette extraction est oxydé par quelques gouttes de brome dans l'acide chlorhydrique et traité dans un petit tube à essai par un volume égal à 30 % de chlorure stanneux. En chauffant, la couleur rouge-brun apparaît.

Action des hydrogènes phosphoré, sulfuré et antimonié

Il y a confusion manifeste dans les opinions des auteurs sur les taches colorées que ces gaz produisent sur le papier traité par le chlorure mercurique, et même le travail plus soigné de Bird se trouve soumis à la même critique en ce que les descriptions données le sont sans mention des quantités de ces composés employées. En cherchant dans quelles proportions ces substances influent sur notre méthode, nous avons quelle proportion du corps donné donne dans les mêmes conditions, en particulier dans le même temps, une coloration comparable. Nous avons alors étudié l'effet d'un traitement donné sur chaque bande colorée et ensuite comparé l'effet de chaque réactif sur les quatre bandes équivalentes.

Hydrogène sulfuré. — On a déterminé par un titrage à l'iode, la quantité de soufre d'une solution d'acide sulfureux fraîchement préparée, et ne donnant pas trace d'arsenic, une solution contenant 1 milligramme de soufre par centimètre cube, fut faite, et avec celle-ci, une autre correspondant à 0,02 mgr. Nous avons ajouté à différents flacons à réduction des quantités correspondant à 10, 30, 50 et 70 micromilligrammes de soufre et l'action se poursuivit pendant 30 minutes, il se forma des bandes jaune pâle, plus foncées que celles de la phosphine. Les longueurs des bandes colorées correspondaient à 2, 25, 30 et 40 micromilligrammes d'anhydride arsénieux. Des bandes nouvelles de papier furent alors substituées et chaque expérience fut continuée 30 minutes de plus, aucune coloration n'eut lieu avec le premier échantillon, avec les autres colorations correspondaient environ à 1,5 et 10 micromilligrammes. Ceci montre que dans les mêmes conditions et dans un temps égal la bande colorée correspondant à 50 micromilligrammes de soufre à la même longueur que celle correspondant à 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux, et même que la réduction de l'acide sulfureux n'est pas complète en 30 minutes comme l'arsenic mais nécessite un temps plus long.

La couleur de la bande due au soufre devient plus brillante par traitement à l'acide chlorhydrique mais n'est pas essentiellement changée ni la longueur augmentée, le chlorure aurique produit une coloration brun sale clair comme l'ammoniaque.

Phosphine. — Un échantillon d'hypophosphite de sodium ne contenant pas d'arsenic, renfermait 28,94 % de phosphore oxydable (valeur théorique 29,23), à l'aide de ce corps nous fîmes une solution contenant 1 milligramme de phosphore par centimètre cube à l'aide de laquelle nous en préparâmes deux autres renfermant 0,1 et 0,01 mgr. par centimètre cube ; 10 30, 50 et 70 micromilligrammes de cette dernière solution furent réduits pendant 30 minutes dans des flacons séparés. Avec 10 micromilligrammes rien ne se produisit, avec 30 une faible coloration eut lieu avec 50 et 70 il se forma des bandes colorées correspondant respectivement à environ 2 et 10 micromilligrammes d'anhydride arsénieux.

En continuant l'expérience avec de nouvelles bandes, le premier échantillon ne donne rien, le second une faible coloration et les deux autres des colorations correspondant à 1 et 10 micromilligrammes La réduction était évidemment très lente. Nous prîmes ensuite 100, 300 et 50 micromilligrammes : au bout de 30 minutes la coloration correspondait à 2 micromilligrammes d'acide d'anhydride arsénieux la seconde à 30 et la troisième à 50, montrant qu'un dixième du phosphore avait été réduit pendant ce temps. L'odeur de phosphine était forte quand les flacons furent ouverts.

Pour obtenir pendant l'unité de temps donnée avec l'hypophosphate une bande colorée correspondant à 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux il faut 200 à 300 micromilligrammes de phosphore ; la couleur des bandes était jaune clair ressemblant à celle due à l'hydrogène sulfuré ; l'acide chlorhydrique la rend sans l'allonger jaune citron clair, à la lumière le jaune tourne lentement au brun. Le chlorure aurique agit très lentement donnant d'abord un rouge-brun caractéristique qui se change en pourpre. L'ammoniaque agit plus lentement que sur la bande de l'arsenic, donnant un noir moins intense

Stibiné. — Les solutions ont été faites avec un échantillon d'émétique tartrique pur sans arsenic, elles contenaient respectivement 1,0, 0,1 et 0,1 mgr. d'anhydride antimonieux par centimètre cube, on versa dans des flacons séparés des volumes correspondant à 10, 30, 50 et 70 micromilligrammes d'anhydride, et l'opération fut mise en marche et continua pendant 30 minutes. Nous n'obtînmes aucune coloration, l'acide chlorhydrique n'en développa aucune Le chlorure aurique en amena lentement une coloration pourpre finalement plus terne que dans le cas de l'arsenic.

L'ammoniaque rendait les bandes noires, et une comparaison avec les étalons d'arsenic indiqua des valeurs de 20 à 40 % environ des valeurs d'arsenic. En continuant pendant 30 autres minutes avec de nouvelles bandes il n'y eut pas sur le papier de dépôt additionnel développable à l'ammoniaque. Continuant les expériences il fut trouvé nécessaire d'ajouter 100 micromilligrammes d'anhydride antimonieux avant d'avoir une bande visible et 200 avant que la bande ne correspondit à 30 d'anhydride arsénieux.

La couleur était d'abord gris faible, plus foncée avec des quantités plus considérables, le dévelop-

pement avec l'acide chlorhydrique l'ammoniaque, le chlorure aurique montra que naturellement le papier avait été primitivement attaqué sur une longueur plus grande que ce n'était visible.

Ces résultats concordent avec ceux de Franceschi (1) qui forma par l'action de la stibine sur le chlorure mercurique un corps blanc $SbHHg^2Cl^2$ à analogue par la formule au composé arsenical rouge. Dowzard (2), aussi, ne put pas produire de tache sur un papier au chlorure mercurique avec de 0,01 à 0,1 mgr. d'émétique tartique, tandis qu'avec 0,2 mgr. il avait une teinte brun noir faible, ce qui confirme nos expériences.

Effets comparatifs des réactifs. — Des bandes colorées identiques, ont été préparées avec l'arsenic, la phosphine, la stibine, l'hydrogène sulfuré la réduction durant 30 minutes, chaque série a été traitée par différents réactifs et les effets ont été comparés

Bande colorée initiale. — La bande due à l'arsenic apparaît au bout de quelques minutes, et est presque complète quand les autres commencent à se former, le dépôt est caractéristique et ne peut être confondu. Les bandes dues au phosphore et au soufre sont d'un jaune pâle uniforme difficile à distinguer l'un de l'autre. La bande de l'antimoine est gris blanc.

Exposition à l'air. — La bande arsenicale laissée pendant une nuit dans l'air humide et chaud, est un peu blanchie, les autres non, si l'exposition dure plus longtemps la bande du phosphore est un peu brune à la partie supérieure et la bande du soufre devient un peu noire au bord supérieur. Chauffer à 105° n'a pas d'action additionnelle sur les bandes.

Eau froide. — La série complète a été placée dans l'eau froide, au bout de 15 minutes la bande de l'antimoine était totalement blanchie, celle du phosphore plus pâle, celle de l'arsenic ou du soufre n'étaient pas changées. Au bout de 14 heures la bande de l'arsenic était très affaiblie mais encore rouge orangé, tandis que celle du phosphore était jaune faible, et celle du soufre non changée.

Eau cha de. — La série a été traitée par l'eau, bouillante, les bandes de l'arsenic et l'antimoine devenaient grises, celle du phosphore jaune pâle, celle du soufre restait la même mais devenait brun clair par action prolongée.

Acide chlorydrique — La série fut chauffée à 60° avec de l'acide chlorhydrique (6N) pendant une minute et bien lavée. La bande de l'arsenic fut allongée et devint du rouge habituel, celle de l'antimoine, passa au gris, celle du phosphore devint jaune citron brillant, et celle du soufre augmenta d'éclat aussi, mais pas d'une façon aussi marquée En séchant, les couleurs devinrent plus ternes et à la partie supérieure de la bande du soufre, se forma une frange gris foncé.

Chlorure aurique. — La série séchée après le traitement précédent fut plongée pendant 5 minutes dans le chlorure aurique (solution à N/100). La bande de l'arsenic devint immédiatement pourpre brillant, celle de l'antimoine changea plus lentement, celle de l'antimoine tourna au rouge brun, puis au pourpre, et finalement les couleurs de ces trois bandes varièrent beaucoup d'intensité, dans le cas du soufre la couleur était un peu brunâtre.

Ammoniaque. — Les différentes bandes furent plongées pendant 5 minutes dans l'ammoniaque normal : immédiatement la bande de l'arsenic devint noire, celle de l'antimoine rapidement aussi, mais elle était plus longue et plus terne de teinte, celle du phosphore noircit lentement, mais n'avait pas une intensité égale à celle des deux premières, celle du soufre ne noircit pas, mais tourna au marron clair plus foncé par séchage.

Ces résultats montrent que si nous avons une bande colorée provenant de l'action d'un corps pur, il est facile de différencier en deçà ou au delà des étalons de 4 micromilligrammes d'arsenic, avec de faibles quantités ou de simples traces il ne peut y avoir de confusion avec la stibine qui ne donne pas de couleur jaune sur le papier. Dans le cas du soufre, bien que la bande initiale faible puisse être prise pour de l'arsenic, il est facile de l'identifier par le traitement à l'eau chaude, l'ammoniaque et le chlorure aurique. Avec le phosphore il y a doute si la bande de 2 millimètres (3) est très petite puisque l'intensité et la longueur de la partie colorée ne permettent pas la même comparaison qu'avec les bandes plus grandes. Nous avons montré que même 0,1 mgr de phosphore donne une faible coloration en 30 minutes, et comme c'est une quantité facilement oxydable dans la préparation de la solution pour l'analyse, il n'y a pas grand'chose à craindre de quantités plus petites que 0,1 mgr. de telles quantités peuvent être considérées comme accidentelles.

Action de l'hydrogène sulfuré, de la phosphine, de la stibine sur les bandes dues à l'arsenic. — Il est très difficile de se prononcer si la solution arsenicale donne aussi par réduction une bande colorée de longueur égale a celle que chacun produit, c'est ce que montrent les expériences suivantes.

Hydrogène sulfuré. — On ajoute dans le même flacon des quantités de solution correspondant à 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux et 50 de soufre, et on produit la réduction pendant 30 minutes. Au lieu de la bande courte et bien définie de l'arsenic, il se forma une bande colorée occupant les trois quarts de la longueur environ de la longueur totale jaune rougeâtre.

L'acide chlorhydrique la rendit un peu plus rouge, mais l'aspect n'était pas caractéristique de l'arsenic. Sur une bande similaire l'ammoniaque amena des tâches noires sur fond rouge. L'arsenic avait agi comme accélérateur dans la réduction de l'acide sulfureux, et la bande résultante était due à un mélange de composés de l'arsenic et du soufre répandus sur une surface plus grande.

Phosphine. — Des solutions contenant 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux et 200 de phosphore furent versées dans un flacon et réduites pendant 30 minutes, la bande était plus grande que celle correspondante de l'arsenic, mais avec son apparence caractéristique, bien colorée uniformément sauf qu'elle était plus claire dans le haut.

L'acide chlorhydrique transforma la couleur en celle rouge marqué due à l'arsenic, et la couleur était bien celle correspondant à 30 micromilligrammes

(1) *L'orosi* XIII, 397 (**1890**).
(2) *J. Chem. Soc.*, LXXIX, 715 (**1907**).
(3) Pour l'emploi des bandes de 2 millimètres voir plus bas.

Le chlorure aurique agissait plus lentement qu'avec l'arsenic seul, donnant d'abord un brun rougeâtre puis un pourpre plus clair qu'avec l'arsenic seul. Il y avait apparemment peu d'accroissement dans l'évolution de la phosphine en présence de l'arsenic et le composé arsénical dans la bande mixte n'était pas obscurci de façon appréciable.

Stibine. — Nous avons réduit pendant 30 minutes des solutions contenant 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux et 70 d'anhydride antimonieux, la bande colorée résultante était rouge pâle, et deux fois aussi longue que celle correspondant à la quantité d'anhydride arsénieux seule. L'acide chlorhydrique donna une couleur qui n'était pas essentiellement différente, passant par séchage à un rouge brun sale L'évolution des deux composés hydrogénés était apparemment plus rapide que dans chaque cas séparé et la bande mixte également plus longue.

Ces résultats indiquent nettement que si nous avons avec l'arsenic, une quantité d'hydrogène sulfuré même plus faible que celle nécessaire pour donner une bande de même longueur que celle de l'arsenic, cette dernière sera modifiée de façon à rendre un dosage quantitatif impossible et sa recherche douteuse. Mais comme le papier à l'acétate de plomb peut retenir de grandes quantités d'hydrogène sulfuré, il n'y a aucune difficulté à doser l'arsenic si la solution n'a pas été oxydée suffisamment avant la réduction ; et le papier à l'acétate de plomb protègera celui au chlorure mercurique, même si la solution contient des quantités considérables de soufre réductibles. Il n'y a également pas à craindre de la phosphine, puisqu'on ne mettra pas dans le flacon à réduction de solution avant que le phosphore ait été aussi oxydé que possible. Des quantités accidentelles de phosphine n'affecteraient pas le dosage quantitatif de l'arsenic pour cette raison. Nous n'avons pas cru nécessaire de vérifier l'opinion de Dowzard (1) que la phosphine est retenue par le chlorure cuivreux en solution d'acide chlorhydrique et d'essayer tout autre réactif pouvant être adapté dans ce but à notre méthode.

On peut rechercher qualitativement l'arsenic en présence de stibine mais pas quantitativement, quand la proportion d'antimoine peut donner seule une bande avec l'ammoniaque égale à celle de l'arsenic. Mais il ne faut pas essayer une solution sans se débarrasser de l'antimoine qu'elle peut contenir et les méthodes pour cela sont satisfaisantes. De faibles traces d'antimoine n'affecteront pas la détermination. Si l'arsenic est accompagné par deux quelconques ou les trois de ces substances en question, cas évidemment rares, on peut prévoir l'influence qu'elles peuvent avoir sur le dosage de l'arsenic.

Pour résumer, nous croyons possible de doser de faibles quantités d'arsenic par notre méthode sans être gênés par le soufre, l'antimoine ou le phosphore, à condition de mettre un papier à l'acétate de plomb avant celui au chlorure mercurique, il est bien évident que la solution a dû être aussi débarrassée que possible de ces éléments

Nous n'avons pas cru devoir étudier l'action des hydrogènes sélénié et telluré sur le papier au chlorure mercurique, car leur présence n'est guère probable dans la pratique courante. On peut supposer par analogie, que pour de faibles quantités les réactions seraient semblables à celles que l'on obtient avec H^2S. Notons que Rosenheim (2) dit que l'acide sélénhydrique n'a pas d'influence sur la méthode de Gutzeit, à moins d'être présent en grande quantité si ou se sert de papier à l'acétate de plomb. Ces expériences sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Elément	Quantités prises pour réduire	Couleur primitive de la bande	Action de l'air	Action de l'eau froide	Action de l'eau chaude	Action de l'acide chlorhydrique	Action de chlorure aurique	Action de l'ammoniaque
As	30 mmgr. (Az^2O^3)	Orange du jaune au rouge	Légèrement décolorée	Considérablement atténuée	Blanc-gris	Rouge foncé	Pourpre brillant	Noir opaque
Sb	200 mmgr. (Sb^2O^8)	Gris pâle	Rien	Disparition	Blanc-gris	Grisâtre	Pourpre	Noir
P	200 mmgr. P	Jaune clair	Brun clair à la lumière	Considérablement atténuée	Jaune pâle	Jaune citron brillant	Rouge-brun à pourpre	Gris-noir
S	50 mmgr. S	Jaune	Rien	Rien	Rien à la longue brun clair	Jaune plus brillant	Brunâtre	Brun clair

mmgr = micromilligrammes.

Manière d'opérer en présence d'arséniates

La réduction d'un arséniate en arsine est plus longue que celle d'un arsénite. Dans le procédé de Marsh on continue plus longtemps la réaction, une heure ou plus s'il y a de faibles quantités. Le dépôt métallique ayant lieu dans un espace comparativement petit, sa dimension et son aspect ne sont pas changés de façon appréciable entre les limites des étalons, par une accumulation plus lente de particules d'arsenic. Le cas est différent dans la méthode de Gutzeit pour deux raisons. La couleur se forme sur une longueur plus grande et la série des étalons repose sur le dépôt de la couleur dans un temps court, dépendant d'une réduction comparativement rapide d'acide arsénieux. Non seulement pendant ce temps

(1) *Loc. cit.* — (2) *Chem. News.*, LXXXIII, 277 (**1907**).

de l'arsenic échappera à la réduction, si de l'acide arsénique est présent, mais encore de l'amas plus lent des particules résultera une bande plus étroite, il s'en suit qu'avec une quantité donnée d'arsenic à l'état d'arséniate la coloration est invariablement trop faible. La réduction suivante peut être étudiée de façon fractionnée pendant 60 ou 90 minutes, avec des bandes successives, bien que les couleurs pour les dernières fractions puissent seulement se voir avec des bandes de 2 millimètres, en trente minutes la proportion de couleur est comme nous l'avons montré raisonnablement définie ; elle est rarement au-dessous de 50 % des étalons rarement au-dessous de 40 % et les bandes formées sont quelque peu plus denses en apparence. Ceci implique que la bande provenant d'un arséniate, quoique plus courte, contient plus de substance arsénicale qu'une bande de même longueur provenant d'une quantité équivalente d'arsénite, et ceci résulte du fait que les couleurs, estimations de couleurs suivantes provenant de la continuation de la réduction, n'amènent pas le pourcentage total de l'arsenic à plus de 80.

Il y a deux façons d'estimer la valeur des bandes colorées dérivées des arséniates ; nous pouvons soit faire une série d'étalons avec des quantités connues d'arsenic à l'état d'acide arsénique, auxquels peut se comparer une bande provenant de l'essai d'un arséniate, soit multiplier par 2 ou 2,5 la lecture des étalons ordinaires. Bien que ces deux procédés soient utilisables, l'un ou l'autre, le second est plus simple, suffira à donner une idée grossière de la quantité d'arsenic présente. Cette estimation peut se faire dans les limites de la méthode si l'arséniate est transformé en arsénite avant réduction en arsine. Avant d'arriver au procédé finalement adopté, nous avons étudié l'effet d' un accroissement de température et de certains catalyseurs sur la réduction.

Nous avons préparé une solution contenant 10 micromilligrammes d'anhydride arsénieux à l'état d'acide arsénique en évaporant 10 centimètres cubes de la solution I à différentes reprises avec de l'acide nitrique et complétant à 1 litre. Les flacons étaient pendant la réduction chauffés à un bain d'air jusqu'au-dessus des cols. A 60° C les bandes obtenues avec 3 centimètres cubes de la solution d'arséniate après 30 minutes de réduction étaient seulement 43 % de l'étalon pour 30 micromilligrammes d'anhydride arsénieux. Des essais parallèles avec 3 centimètres cubes de la solution d'arsénite donnèrent des bandes de longueur exacte. Une autre expérience faite à 90°C. ne donna pas de meilleurs résultats ; les bandes provenant de l'arséniate n'arrivaient pas à 50 % de l'étalon, tandis qu'avec l'arsénite les bandes étaient plus courtes par suite de la quantité d'humidité entraînée. Qu'une réduction au point d'ébullition, amène une transformation complète en arsine, comme le dit Bird, semble improbable, l'équilibre d'humidité serait perturbé au point de rendre le procédé non inapplicable.

Retournant à la réduction à la température ordinaire, le chlorure stanneux et l'iodure de potassium ne produisirent pas d'effet accélérateur pendant les 30 minutes ; le platine en contact avec le zinc même avec un acide plus concentré ne fut d'aucun secours, comme le zinc recouvert de cuivre. Le sesquisulfate de titane donna un accroissement notable, mais la réduction n'était pas complète. Avec de si faibles quantités d'arsenic, il était évident que l'emploi d'un agent catalytique ne résolvait pas la question, et nous fûmes obligés d'arriver à la réduction de l'arséniate en arsénite avant l'essai. Dans ce but l'acide sulfureux nous semble l'agent le plus simple, car il en faut peu, aucun excès de réactif ne doit être laissé dans la solution, et il est facile de le préparer dépourvu d'arsenic. La solution préparée avec du cuivre pur et de l'acide sulfurique pur a été saturée à 0°C., elle ne donnait pas trace d'arsenic quand on l'essayait en quantités plus grandes que celles employées dans les analyses. Les essais furent faits après avoir chassé le gaz sulfureux des échantillons à examiner. Nous avons essayé de la façon suivante l'efficacité de l'acide sulfureux. Quatre portions de la solution d'acide arsénique correspondant à 10, 20, 30, 40 micromilligrammes d'anhydride arsénieux ont été évaporés dans des petits vases de verre avec 6 centimètres cubes d'acide sulfureux jusqu'à expulsion de l'excès d'acide sulfureux En ajoutant les résidus aux flacons à réduction les bandes colorées se formèrent rapidement comme dans le cas des arsénites et au bout de 30 minutes avaient des teintes identiques à celles des étalons correspondants. D'autres essais identiques confirmèrent ces résultats. Nous prîmes la précaution de nous servir du papier à l'acétate de plomb, sur lequel il se forma dans quelques cas un léger dépôt de sulfure (1).

En pratique quand la solution contient un arséniate, ou quand la substance a été oxydée, par l'acide nitrique, par exemple, on peut ajouter une quantité suffisante d'acide sulfureux à la solution entière ou à la portion aliquote prise pour réduire Dans l'analyse n° 9, tableau I, nous ajouterons 10 centimètres cubes d'acide sulfureux en deux parties, la seconde après évaporation partielle. L'excès de gaz sulfureux est alors expulsé mais l'évaporation ne doit pas être menée trop loin, car les chlorures pourraient s'il y en avait, amener une perte d'arsenic. En essayant les résidus, on doit employer le papier à l'acétate de plomb.

Précision de la méthode

Pour la pratique courante il est suffisant d'avoir une série d'étalons allant de 2 à 70 micromilligrammes, des quantités comprises entre 2 et 0,5 peuvent être approximativement déterminéees par la bande de 4 micromilligrammes.

La bande ordinaire est coupée en deux, et chacune est coupée suivant sa longueur donnant ainsi un fragment de 2 millimètres de large et de 35 millimètres de long, on en met dans un tube d'un peu plus de 2 millimètres de diamètre qui est fixé dans le tube à dépôt par une rondelle de tube de caoutchouc. Avec ces petites bandes on fait une série d'étalons portant 10 micromilligrammes. La couleur jaune apparaît définitivement quoique faiblement avec 0,5 micromgr., l'indication est bien plus précise après traitement par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque ou l'acide précédent et le chlorure aurique, et de 0,5 à 10 micromilligrammes la graduation des étalons de 2 micromilligrammes est très marquée. Avec 0,3 micromgr. la couleur est très faible, mais le développement l'amène ; avec 0,2 on ne peut voir la formation de la

(1) Nous avons trouvé que les bandes à l'acétate de plomb étaient plus sensibles à l'acide sulfhydrique que le chlorure mercurique.

couleur jaune, mais le traitement par l'acide chlorhydrique donne une coloration faible moins nette, qui sous verre est plus grande qu'avec 0,1. Avec 0,08 micromgr. on voit une faible frange sous verre après traitement par l'acide chlorhydrique et l'indication est plus précise avec l'ammoniaque ou le chlorure aurique. Avec 0,05 nous n'avons rien obtenu. Ces essais furent faits avec deux solutions préparées à différentes époques.

C'est entre 0,05 et 0,08 micromgr. qu'est la limite que nous avons pu atteindre comme quantité d'arsenic décelable par notre méthode, il vaut mieux fixer la limite au second nombre, ce qui fait $8,10^{-5}$ mgr d'anhydride arsénieux correspondant à $6,10^{-5}$ d'arsenic métallique. Dans les essais sur les quantités au-dessous de 10 micromilligrammes, nous nous sommes servis de l'acide chlorhydrique contenant $4,10^{-3}$ mgr. d'anhydride arsénieux par litre ; 15 centimètres cubes de cet acide dilué contenaient une quantité d'arsenic négligeable, et des essais à blanc de plus d'une heure donnèrent des résultats négatifs. Les dépôts résultant de ces faibles quantités furent faits en 30 minutes et chaque réduction fut continuée 30 minutes en plus.

Bien que la méthode soit délicate, comme nous l'avons montré nous sommes loin de prétendre qu'on peut reconnaître avec certitude 0,08 micromgr. d'anhydride arsénieux avec certitude dans les conditions variées de pratique analytique. Nous ne sommes pas aussi bien fixés quant à la précision absolue, qu'en ce qui concerne la quantité à considérer comme limite pratique, et dont la reconnaissance est définie dans toutes conditions, et qui quand elle est obtenue avec une partie aliquote de la solution peut être employée sans crainte dans la détermination quantitative de l'arsenic. Dans ce cas particulier nous sommes d'accord avec Chapman et Law (1), qui ont émis l'opinion que dans la méthode de Marsh 5 micromilligrammes pouvaient être pris comme valeur limite et qu'on peut reconnaître cette quantité avec certitude. Nous considérons par suite que $1,10^{-3}$ mgr. d'anhydride arsénieux peut être considérée comme limite de notre méthode bien qu'un dixième puisse être reconnu dans des circonstances favorables. La coloration produite par cette quantité ne peut être confondue avec celle causée par l'hydrogène sulfuré, la stibine ou la phosphine, si ceux-ci sont présents, bien que les plus faibles traces de couleur, quoique non facilement confondues avec celles produites par les deux premiers soient semblables en apparence à celles que produit le dernier. Nous avons trouvé que 10^{-4} milligrammes d'anhydride arsénieux, à l'état d'arséniate pouvait être reconnu après réduction par l'acide sulfureux.

Les essais de la méthode n'ont pas été avant nous poussés au-dessous de 10^{-4} milligrammes, autant que nous le sachions à l'exception de Dowzard (2) qui prétend qu'on peut reconnaître grâce à la modification qu'il préconise de $\frac{1}{15\,000}$ à $\frac{1}{20\,000}$ de milligramme. C'est à peu près ce que nous disons.

Emploi de la méthode

La méthode amène naturellement une comparaison avec celle de Marsh dans sa forme actuelle. Dans la modification décrite par l'un de nous en 1891 (3) où était pour la première fois employée une série étalon de taches métalliques, la limite absolue de la précision était placée à 10^{-3} milligrammes d'anhydride arsénieux ; le perfectionnement le plus important qui ait été fait ces derniers temps a été le refroidissement du tube capillaire décrit par Gautier (4), Thomson (5), Lockemann (6) et autres. On évite ainsi la dispersion du dépôt d'arsenic, et le miroir est plus compact et par suite a une forme plus facilement identifiable. En dépit de cet avantage nous n'avons pu atteindre la limite absolue de précision de la méthode de Marsh indiquée par Thomson $4,10^{-4}$ mgr. d'anhydride arsénieux et 10^{-4} par Lockemann. Nous croyons que ceci n'est pas du à notre zinc mais à des raisons qui n'ont pas été encore découvertes. Sanger et Gibson (7) ont montré que la nature du miroir d'antimoine dépend du tube de verre employé et suggèrent qu'une plus ou moins grande oxydation de la stibine peut avoir lieu en présence de l'air, si le verre contient un agent catalytique. Si ceci est vrai, il est facile d'imaginer une légère rétention d'arsenic pour la même raison, l'oxyde formé étant fixé par la base contenue dans le verre, c'est un point qui sera bientôt examiné dans ce laboratoire.

Aussi longtemps que notre expérience a été poursuivie la méthode de Gutzeit s'est montré plus sensible que celle de Marsh, mais nous espérons qu'elle le sera par d'autres. Dans certains modes de recherches où l'échantillon doit être examiné directement ou rapidement, libre de substances qui peuvent gêner, la méthode de Gutzeit sous la forme où nous l'avons proposée, doit être préférable à celle de Marsh, spécialement en ce qui concerne la pratique d'un grand nombre d'échantillons. Pour les travaux toxicologiques ou les recherches légales, elle sera d'un grand aide, puisque les résultats des deux méthodes peuvent être mis sous les yeux et se compléteront l'un l'autre qualitativement ou quantitativement. Bien qu'elle ne soit pas comme le miroir de la méthode de Marsh, transformable en un produit défini et certain de l'arsenic, la bande colorée peut être facilement différenciée de l'effet produit par d'autres substances sur le chlorure mercurique.

Nous n'avons pas étudié l'application de la méthode à l'analyse de beaucoup de produits, quoique nous l'ayons employée pour rechercher l'arsenic dans le papier à tentures, l'urine et certains sels. Son usage dépendra de son adaptation aux besoins de l'analyste et elle peut être modifiée pour en remplir les conditions. Par exemple, pour l'examen de la bière, si l'analyste doit ajouter l'échantillon au flacon à réduction sans traitement préalable, on doit prendre une précaution nécessaire pour retenir l'hydrogène sulfuré, etc. Nous ne nous illusionnons pas sur le succès de la méthode, à moins que la solution à essayer n'ait reçu un traitement convenable avant réduction.

---

(1) *Zeits. angew. Chem.*, XX, 67 (**1907**). — (2) *Soc. prim. cit.* — (3) *Loc. cit.*
(4) *Bull. Soc. chimique*, XXVII, 1070 (**1902**).
(5) *Chem. News.*, LXXXVIII, 288 (**1903**), aussi 94, 156 et 166 (**1906**). — (6) *Loc. cit.*
(7) *Proc. Am Acad.*, LII, 719 (**1907**) ; *Journ. of soc. of Chem. Ind.*, XXVI, 585 (**1907**) et *Zeits. anag. Chem.* LV, 205 (**1907**). — Harney, *J. of Soc. of Chem. Ind.*, adresse dans le numéro du 16 décembre **1905**, p. 1226, une réclamation au sujet d'un travail publié sur le même sujet *Chemist and Druggist*, janvier **1907**, p. 168.

Pendant l'étude de l'influence du soufre, phosphore, antimoine, il s'est présenté naturellement à l'esprit la possibilité de doser de petites quantités de ces substances par cette méthode. Nous désirons aussi noter que le principe de laisser le gaz à essayer agir le long de la surface de la substance réagissante a une application utile dans d'autres cas, notablement dans le dosage du fluor et nous sommes maintenant engagés dans le développement d'une méthode pour le dosage de faibles quantités de substances suivant ce principe.

Recherche sur la présence de phosphore jaune dans les produits phosphorés

(*Chemiker-Zeitung*, p. 243, XXXI.)

La chancellerie impériale allemande recommande deux procédés élaborés par le bureau impérial de salubrité, pour reconnaître la présence du phosphore jaune dans les produits phosphorés, en vue de l'exécution de la loi du 10 mai 1903 sur l'interdiction de l'emploi des allumettes au phosphore jaune. Ces procédés, que nous décrivons ci-dessous peuvent être employés dans l'examen : 1° du phosphore rouge ou rouge clair et des combinaisons du phosphore, notamment avec le soufre, qui servent à la préparation de masses d'allumage ; 2° des masses d'allumage elles-mêmes ; 3° des allumettes.

Parmi ces produits, lorsqu'on a obtenu un résultat positif avec les masses d'allumage et les allumettes par le premier procédé, il faut encore faire une contre épreuve par le second. On examine le phosphore rouge uniquement par le premier procédé qui, par contre, n'est applicable ni aux combinaisons du soufre et du phosphore ni au phosphore rouge clair.

Préparation de l'échantillon pour l'examen. — Le produit à étudier est tout d'abord desséché dans le dessiccateur jusqu'à ce qu'une prise d'essai, soit facilement imprégnée par la benzine, puis réduit en poudre aussi fine que le permet le danger d'explosion. Pour les allumettes il n'est pas nécessaire de les dessécher ; on sépare seulement du support la masse phosphorée avec un couteau. Si cela ne peut se faire en raison de l'inflammabilité du produit, on se borne à couper le bout de l'allumette aussi court que possible. Les produits ainsi obtenus sont traités pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant avec de la benzine bouillante. Pour le phosphore et ses combinaisons on prend 3 grammes de produit et 150 centimètres cubes de benzine, pour les masses d'allumage 3 grammes et 15 centimètres cubes pour les allumettes, 3 grammes ou 200 têtes d'allumettes et 15 centimètres cubes de benzine. La solution benzénique filtrée après refroidissement sur un filtre plissé sert à la recherche proprement dite.

Essai au moyen d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent. — A 1 centimètre cube de solution benzénique, on ajoute 1 centimètre cube de solution ammoniacale d'argent, obtenue en dissolvant 1,7 gr. de nitrate d'argent dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,992, on agite vivement et on laisse déposer.

Si la solution aqueuse ne change pas ou se colore seulement en jaune, il faut conclure à l'absence de phosphore jaune. La coloration doit être examinée aussitôt après que les deux couches liquides se sont séparées et non au bout d'un certain temps.

S'il se produit une coloration rougeâtre ou brune ou un précipité brun noir ou noir, cela peut provenir de la présence de phosphore jaune ou rouge-clair ou de combinaisons sulfurées du phosphore. Si l'on étudie du phosphore rouge l'essai conduit à conclure à la présence de phosphore jaune ou rouge-clair et il n'est pas nécessaire de faire une autre recherche.

Dans tous les autres cas on opère de la façon suivante avec la solution benzénique.

Détermination de la présence du phosphore jaune par phosphorescence. — On trempe dans la solution benzénique une bande de papier à filtrer de 10 centimètres de long sur 3 centimètres de large. On laisse égoutter et l'on suspend la bande à un bouchon au moyen d'un crochet en fil de fer. Le bouchon lui-même est alors fixé à la partie supérieure d'un tube de 50 centimètres de long et 4,5 cm. de diamètre, maintenu verticalement et dont l'extrémité inférieure plonge de 3 centimètres environ dans l'espace interne large d'environ 10 centimètres d'un appareil de chauffage de Victor Meyer. Dans le bouchon on fixe aussi un thermomètre, de telle sorte que son réservoir soit à 20 centimètres environ de l'extrémité inférieure du tube. L'appareil de chauffe est garni d'eau qu'on porte à l'ébullition à l'aide d'un brûleur à gaz ou à alcool, tout l'appareil étant entouré d'un revêtement en tôle noire, de façon qu'aucune lueur de la flamme ne parvienne à l'extérieur.

En plaçant le bouchon, il faut prendre garde que le papier ne touche pas la paroi du tube et que celui-ci ne soit pas non plus mouillé par une goutte de benzène. Pour déterminer dans le tube le courant d'air nécessaire, on pratique, dans le bouchon supportant le papier et le thermomètre, quatre entailles latérales. La température du courant d'air dans le tube pendant l'expérience doit être comprise entre 45° et 50° ; on la règle en enfonçant plus ou moins l'extrémité du tube dans le récipient ; en aucun cas la température, dans le tube ne doit s'élever au-dessus de 55°.

L'essai doit s'effectuer dans une chambre absolument obscure, sans qu'un rayon de lumière puisse parvenir à l'œil de l'observateur. En outre, il faut accoutumer pendant quelques minutes les yeux à l'obscurité afin de pouvoir bien vérifier les phénomènes lumineux.

Avant d'effectuer l'essai proprement dit, on fera une expérience préliminaire avec une solution benzénique renfermant 1 milligramme de phosphore jaune par 10 centimètres cubes.

Après avoir bien nettoyé l'appareil on passe à l'examen du produit.

Si au bout de 2 ou 3 minutes le papier commence à devenir phosphorescent, la présence de phosphore jaune est établie. Le phénomène lumineux lui-même commence, en général, par les extrémités supérieure et inférieure du papier et s'étend ensuite à toute sa surface. S'il y a d'assez fortes quantités de phosphore — correspondant à 1 milligramme ou plus par 10 centimètres cubes de benzène — la phosphorescence augmente d'intensité et, au bout de peu de temps des traînées lumineuses s'élevant dans le tube. Entre temps il se produit des lignes lumineuses sur les bords du papier et ce n'est qu'ensuite que la phosphorescence gagne toute la surface.

Si au bout de 2 ou 3 minutes il ne s'est rien produit, il faut prolonger l'expérience encore pendant le même laps de temps avant de conclure à l'absence de phosphore jaune. Une fois l'essai terminé il faut toujours examiner si la température ne s'est pas élevée au-dessus de 55°. Dans ce cas, comme dans celui où le résultat serait douteux, on recommencerait l'expérience.

Présence de composés sulfurés du phosphore. — Si l'essai au nitrate d'argent ammoniacal a donné un résultat positif et si l'on veut rechercher les composés sulfurés du phosphore, quel que soit le résultat de la recherche par phosphorescence, on procèdera comme il suit :

On agite vivement 1 centimètre cube de la solution benzénique avec 1 centimètre cube de solution aqueuse double normale de nitrate de plomb. Si, après séparation des deux couches, il se forme un précipité brun ou une coloration brune, la présence de composés sulfurés est certaine.

Remarque. — Si la réaction avec le nitrate d'argent a donné un résultat positif et que les réactions par phosphorescence et avec le nitrate d'argent aient donné un résultat négatif, il faut conclure à la présence de phosphore rouge-clair.

Dosage du vanadium, molybdène, chrome et nickel dans l'acier

Par **M. A.-A. Blair**

(*Journal of the American Chemical Society*, vol. XXX, n° 8, p. 1229.)

L'emploi dans la métallurgie de l'acier des métaux relativement rares, vanadium et molybdène, a nécessité du chimiste la découverte de moyens précis pour leur séparation et leur dosage ; et lorsque le même acier contient du chrome et du nickel, le problème de leur séparation et de celle du fer présent, n'a pas reçu jusqu'à ce jour une solution satisfaisante.

Afin de préparer des échantillons pour mes recherches expérimentales, j'ai pris un acier nickel chromé bien analysé, j'en ai dissous des portions de 2 grammes chacune dans l'acide nitrique, avec addition d'acide chlorhydrique, puis j'ai ajouté des quantités définies de vanadium et de molybdène, et évaporé à siccité, redissous dans l'acide chlorhydrique et évaporé jusqu'à ce que la solution devint sirupeuse, le fer était alors extrait par le procédé à l'éther.

J'ai préparé une solution contenant une quantité définie de vanadium, en dissolvant 1 gramme de ferrovanadium contenant 26,3 % de vanadium dans l'acide nitrique, évaporant à siccité, redissolvant dans l'acide chlorhydrique et diluant à 1 litre, 20 centimètres cubes de cette solution contenaient 0,00526 gr. de vanadium, équivalent à 0,263 % de vanadium calculé sur 2 grammes de l'échantillon. La solution de molybdène a été préparée en dissolvant 1 gramme d'anhydride molybdique, dans une solution d'hydrate de sodium, et diluant à 250 centimètres cubes, 10 centimètres cubes de cette solution équivalaient à 0,0252 gr. de molybdène, l'anhydride molybdique contenant 63,0 % de molybdène.

Après séparation du fer par l'éther, la solution, que je pensais contenir du vanadium, molybdène, chrome, nickel, acide phosphorique, etc., était évaporée plusieurs fois avec de l'acide nitrique jusqu'à déplacement total de l'acide chlorhydrique. La solution à peine diluée tombait goutte à goutte dans une solution bouillante d'hydrate de sodium qui précipitait le nickel et le chrome, tandis que le vanadium, le molybdène et l'acide phosphorique se dissolvaient à l'état de sels alcalins. Après filtrage, la solution était un peu acidulée par l'acide nitrique, et du nitrate de plomb lui était ajouté pour précipiter les sels de plomb correspondants qui étaient filtrés et lavés. Hillebrand dit d'après T. Fisher (*Inaugural Dissertation Rostock*, **1904**), que le molybdate de plomb est décomposé par une solution concentrée de carbonate de potassium, il se forme du molybdate de plomb, tandis que le vanadate de plomb n'est pas attaqué. J'ai suivi cette méthode, mais j'ai trouvé que la solution filtrée du sel de plomb ne donnait pas la réaction du molybdène. Avant de poursuivre le problème, il me sembla qu'une partie du molybdène pouvait se trouver dans la solution éthérée de chloruro ferrique, à ma grande surprise, cette solution donnait fortement la réaction du molybdène, d'autres expériences me montrèrent que tout ce métal se trouvait avec le fer et qu'ainsi le procédé à l'éther donnait un moyen parfait de séparer le molybdène du vanadium, chrome, cuivre, manganèse, aluminium dans l'acier ou le fer.

La séparation du molybdène de grandes quantités de fer est difficile mais précise, c'est en principe celle proposée par Treadwell ([2]). Il faut évaporer la sulution éthérée de chlorure ferrique contenant le molybdène avec un excès d'acide sulfurique pour remplacer l'acide chlorhydrique, diluer, puis redissoudre le fer à l'état ferreux avec du bisulfite d'ammonium. Quand l'acide sulfureux est expulsé, le molybdène est précipité par l'hydrogène sulfuré dans un flacon pouvant supporter la pression, filtré sur un creuset de Gooch et pesé à l'état de trioxyde.

La méthode est la suivante :

Dissoudre 2 grammes de l'échantillon dans l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique, si cela est nécessaire, évaporer à siccité, redissoudre dans l'acide chlorhydrique et évaporer à consistance sirupeuse. Dissoudre dans un peu d'acide chlorhydrique, de 1,1 de densité, refroidir dans l'eau glacée et laver dans un entonnoir à décantation de 250 centimètres cubes de capacité, avec aussi peu que possible d'acide identique au précédent. L'entonnoir à décantation doit être conique, muni d'un robinet de Geissler en bas, et en haut bouché à l'émeri, le robinet et le bouchon doivent être bien rodés. Ajouter alors à la solution dans l'appareil 80 centimètres cubes d'éther ordinaire et agiter fortement pendant une demi-minute. Une pince ordinaire avec machoires bouchonnées constitue un support convenable. Quand les deux couches sont séparées, décanter dans un autre appareil identique ; enlever le bouchon et laver la solution avec de 10 à 15 ccentimètres cubes d'acide chlorhydrique comme le précédent, secouer à nouveau, et mettre les résultats des lavages dans un autre entonnoir. Ajouter 50 centimètres cubes d'éther à la solution dans le second entonnoir, pour enlever autant de fer que possible, verser la solution dans un vase et évaporer à siccité. Ajouter de l'acide nitrique en excès, évaporer jusqu'à ex-

(1) Hillebrand. — *Analyse de rocs silicatés et carbonatés.*
(2) F.-P. Treadwell. — *Analytical chemistry*, vol. II, p. 222.

pulsion d'acide chlorhydrique, et finalement quand la solution est sirupeuse ajouter 20 centimètres cubes d'eau chaude. Chauffer la solution et ajouter quelques gouttes d'acide sulfureux afin de réduire l'acide chromique qui a pu se former, porter à l'ébullition, verser lentement dans une solution bouillante d'hydrate de sodium contenant 100 grammes d'hydrate par litre. Porter à l'ébullition pendant quelques minutes, laisser le précipiter se rassembler, filtrer, laver deux fois par décantation, et finalement sur le filtre jusqu'à ce que les filtrats représentent 300 centimètres cubes de volume. Le précipité se compose d'oxyde de chrome, nickel et fer, avec la plus grande partie du manganèse et le cuivre présent dans l'échantillon. Le filtrat contient le vanadium, de la silice et de l'alumine provenant de l'hydrate de sodium et parfois un peu de chrome. Ajouter au filtrat de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il fasse devenir juste rouge le papier bleu de tournesol, ajouter quelques gouttes d'une solution d'hydrate de sodium pour rendre alcalin, porter à l'ébullition et filtrer. Ajouter au filtrat 10 centimètres cubes d'une solution à 10 % de nitrate de plomb, et ensuite assez d'acide acétique, pour rendre tout à fait acide et faire bouillir pendant plusieurs minutes. Filtrer le précipité qui contient tout le vanadium à l'état de vanadate de plomb et laver à l'eau chaude. Dissoudre dans l'acide chlorhydrique chaud, évaporer presque à siccité, ajouter 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, évaporer à nouveau, ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et évaporer jusqu'à fumées, laisser refroidir et, la solution froide, diluer à 150 centimètres cubes, chauffer à 60 ou 70°, et titrer au permanganate. La valeur en fer de la solution de permanganate, multipliée par 0,9157 donne la quantité de vanadium. La méthode de réduction du vanadium par évaporation avec l'acide chlorhydrique, et déplacement de cet acide par l'acide sulfurique, proposé par Campagne (*Comptes Rendus*, 137, 550, **1903**) donne de très bons résultats. La présence d'un peu de fer ne modifie pas sa précision, et on évite l'ennui de faire partir par ébullition les traces d'acide sulfureux quand on se sert de ce réactif.

Les deux précipités obtenus avec la solution d'hydrate de sodium, contiennent du chrome, du nickel et du cuivre, outre le fer et le manganèse. Incinérer alors les filtres avec les précipités et fondre avec 2 grammes environ de carbonate de soude et un demi-gramme de nitrate de potassium, traiter la masse fondue par l'eau et filtrer. La partie insoluble contient le nickel, le cuivre, le fer, et un peu de manganèse, le filtrat, le chrome et le reste du manganèse, ajouter au filtrat une quantité de nitrate d'ammonium suffisante pour transformer tous les sels de sodium en nitrates et évaporer jusqu'à avoir peu de liquide, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'ammoniaque. Diluer jusqu'à 50 centimètres cubes, porter à l'ébullition, filtrer et laver à l'eau chaude. La matière insoluble consiste en manganèse avec de la silice, alumine, etc., qui peuvent se trouver dans les réactifs. Faire bouillir le filtrat pour enlever l'ammoniaque, ajouter de l'acide sulfureux pour réduire l'acide chromique, faire bouillir l'excès et précipiter par l'ammoniaque. Filtrer, laver, incinérer et peser le sesquioxyde de chrome qui contient 68,46 % de chrome.

Retourner le filtre, contenant la matière insoluble provenant de la fusion, dans le creuset où la fusion a été faite, incinérer, dissoudre dans l'acide chlorhydrique, diluer, précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré, filtrer et évaporer le filtrat avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit expulsé. Diluer, ajouter un excès d'ammoniaque et précipiter le nickel par électrolyse. Il suffit d'un courant de 4,5 ampères, le fer et le manganèse présents ne troublent pas la précision des résultats.

Ajouter de l'eau à la solution éthérée contenant le fer, et qui reste dans les deux entonnoirs à séparation et secouer, enlever le chlorure ferrique contenant le molybdène, qui se sépare de l'éther et évaporer presque à siccité, ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique fort, et évaporer avec soin jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit parti et que l'acide sulfurique fume franchement. Refroidir, dissoudre dans environ 100 centimètres cubes d'eau et désoxyder avec soin avec bisulfite d'ammonium, chasser par ébullition l'excès d'acide sulfureux et refroidir. Mettre la solution froide dans un flacon pouvant supporter la pression, de 200 centimètres cubes de capacité, et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, fermer le flacon et chauffer au bain-marie pendant plusieurs heures, laisser refroidir lentement, filtrer sur un creuset de Gooch, laver le précipité avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique, puis avec de l'alcool. Mettre le creuset de Gooch, contenant le précipité, sur un triangle placé à l'intérieur d'un grand creuset de porcelaine, de façon que le fond du creuset ne touche pas la porcelaine. Couvrir le second creuset d'un verre de montre et chauffer avec soin, élevant la température jusqu'à ce qu'il n'y ait pas d'odeur d'acide sulfureux. Remplacer le verre de montre par un couvercle de porcelaine et chauffer jusqu'à ce que le précipité de sulfure de molybdène devienne bleu.

Placer le creuset de Gooch sur une lampe et chauffer au rouge sombre, refroidir et peser, et recommencer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Dissoudre dans le vide le trioxyde de molybdène dans l'ammoniaque diluée, laver, chauffer et peser le creuset. La différence entre les deux poids donne le molybdène, le trioxyde contient 66-67 % de métal. Il reste toujours sur l'amiante du creuset un peu d'oxyde ferrique.

J'ai trouvé nécessaire de précipiter le sulfure de molybdène d'une solution d'acide sulfurique, car il semblait presque impossible de séparer tout le sulfure de molybdène en une opération, d'une solution d'acide chlorhydrique.

La précision de la méthode peut se juger par l'analyse suivante de l'acier nickel chromé, mentionné au début de cet article, échantillon auquel on avait ajouté 0,0252 gr. de molybdène et 0,00526 gr. de vanadium :

	Quantité existante	Quantité trouvée		Quantité existante	Quantité trouvée
Chrome	1,387	1,393	Vanadium	0,234	0,234
Nickel	3,650	3,689	Molybdène	1,260	1,250

CORPS GRAS

Influence de la rancidité sur les résultats donnés par l'essai de Baudouin pour huile de sésame

Par MM. A. Lauffs et J. Huismann

(*Chemiker Zeitung*, XXXI, p. 1023-1025.)

En faisant des recherches sur une émulsion de margarine dite végétale composée essentiellement de beurre de coco et d'huile de sésame, nous avons eu l'occasion d'observer que l'essai de Baudouin pour huile de sésame ou bien donnait un résultat tout à fait négatif ou bien donnait des colorations très faibles qui disparaissaient au bout d'un temps très court (10 à 15 minutes). Comme le même fait se produisait quand la margarine était agitée en n'employant seulement pour l'essai, que l'acide chlorhydrique concentré (de poids spécifique 1,19) et qu'il était impossible d'observer la moindre différence d'intensité dans les couleurs pâles et fugitives qui se produisaient quand on faisait deux essais comparatifs avec ou sans addition de furfurol, nous fûmes amenés à conclure : d'abord que la coloration de l'acide chlorhydrique ne pouvait être attribuée qu'à la présence d'une matière colorante évidemment ajoutée à la margarine et soluble dans l'acide chlorhydrique concentré en lui donnant une coloration rouge faible et fugitive ; ensuite, que, dans la margarine, il n'y avait pas d'huile de sésame. Nous étions d'autant plus portés à conclure de cette façon que, comme on le sait, la coloration rouge cerise qui s'observe dans un essai de Baudouin normal gagne le plus souvent en intensité dans le courant des premières heures qui suivent l'essai et que la réaction n'est souvent observée qu'après un temps très long, souvent plusieurs jours. Comme plus tard nous cherchions à déterminer la teneur en huile de sésame de la même margarine diluée au vingtième dans l'huile de graine de coton, contre toute attente nous observâmes la coloration rougeâtre de l'acide chlorhydrique concentré spécifiée par les règlements ; la réaction ne laissait rien à désirer au point de vue de la netteté et de la stabilité de la coloration.

On ne pouvait donc plus douter de la présence de l'huile de sésame et même dans des proportions faisant l'objet des prescriptions réglementaires. On devait donc admettre que la margarine renfermait une substance qui pouvait empêcher d'une façon notable la réaction de Baudouin de se produire.

Weigmann (1), *Soltsien* (2) et d'autres ont souvent observé que la réaction de Baudouin ne se produit pas toujours en présence de matières grasses rances. Pour se faire une idée de la cause de ce fait, il faut étudier étroitement par quel processus les graisses vieillissent et rancissent. Ce qui paraît se produire tout d'abord quand une matière grasse rançit d'elle-même c'est un dédoublement en acides gras et glycérine provoqué et entretenu par des enzymes. Des observations qu'éventuellement nous avions faites dans le but d'obtenir d'une même noix de coco d'abord un beurre absolument frais ensuite un beurre rance, montrèrent que non seulement la présence d'une certaine quantité d'humidité, mais aussi celle de ferments non figurés joue un rôle important dans le rancissement. Ainsi par exemple, dans un cas, il ne nous a pas été possible de faire rancir le beurre de coco même au bout de plusieurs semaines après que le noyau frais avait été finement moulu, étalé sur du papier et exposé pendant assez longtemps à la lumière solaire directe, ce qui avait eu pour effet de le sécher complètement. Cependant, comme on le sait, le beurre de coco est une des graisses les plus altérables ; d'ailleurs, la pulpe de coco préparée comme il vient d'être dit et dans laquelle la graisse avait été exposée par une grande surface au soleil et à l'air, pouvait prendre une odeur rance très nette en deux ou trois jours dans toute autre condition. Nous admettons que si, dans le cas en question, le rancissement ne s'est pas poursuivi, c'est parce que par l'action longuement prolongée de la lumière solaire directe, les enzymes de la pulpe de coco ont été tuées Le deuxième processus du rancissement des graisses, lequel n'accompagne naturellement tout d'abord le premier que dans des conditions favorables est celui d'une oxydation qui, vraisemblablement, est provoquée et entretenue par des bactéries fonctionnant comme véhicule d'oxygène. Comme *Schmid* (3) l'a montré le premier, la glycérine s'oxyde en donnant des produits aldéhydriques et cétoniques qui, par une prolongation du processus, vont jusqu'à donner de l'acide carbonique ; dans les graisses très rances celui-ci est le plus souvent facile à chasser par simple chauffage, ce qui permet de le doser. Ensuite, les acides gras non saturés sont facilement transformés en oxacides correspondants et acides gras renfermant un petit nombre d'atomes de carbone ; d'après *E. Späth* (4), ces corps peuvent déjà être considérés comme des produits du rancissement. Comme aucune oxydation par l'oxygène de l'air ne peut se produire d'elle-même sans la présence de l'eau, il est nécessaire qu'une certaine quantité d'humidité soit présente pour que cette deuxième phase du rancissement puisse avoir lieu. En général, les meilleures conditions à réaliser pour qu'un rapide rancissement d'une masse renfermant une matière grasse s'établisse sont une exposition dans un lieu tiède et humide où l'air et la lumière ont facilement accès. Partant de ces considérations, nous avons préparé du beurre de coco rance en laissant exposées à l'air humide (dans un sachet en papier) et à température moyenne, des enveloppes de graines de noix de coco fraîches finement concassées. La graisse qu'on extrayait avec l'éther, après huit à dix jours d'exposition, était si rance qu'en la chauffant légèrement au-dessus d'une flamme elle donnait un fort dégagement d'acide carbonique. Les faits signalés plus haut, qui avaient été observés sur la margarine précitée, l'ont été également sur cette graisse quand elle a été

(1) *Zeits. Unters. Nahrungs-u Genussm.*, **1901**, p. 131.
(2) *Zeits. Unters. Nahrungs-u. Genussm.*, **1906**, t. II, p. 483.
(3) *Zeits. anal. Chem.*, **1898**, t. XXXVII, p. 277-287. — (4) *Zeits. anal. Chem.*, **1896**, t. XXXV, p. 471.

mélangée à 10 $^0/_0$ d'huile de sésame, et que, à 5 centimètres cubes du mélange on a ajouté de la façon ordinaire : 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (de densité 1,19) et 4 gouttes d'une solution alcoolique de furfurol à 1 $^0/_0$. Après agitation, on a d'abord observé la faible coloration attribuée à l'huile de sésame, puis la coloration rose de l'acide chlorhydrique commença bien vite à pâlir ; après 10 à 15 minutes l'acide était tout à fait clair et incolore. Comme il restait encore une partie de la même pulpe de noix de coco à l'état frais et que la graisse extraite par l'éther additionnée de la même huile de sésame et traitée de la même façon donnait une très belle réaction de Baudouin on pouvait conclure d'une façon définftive que, effectivement, la rancidité peut modifier les graisses de telle façon que quand elles sont mélangées de 10 $^0/_0$ d'huile de sésame elle empêche la réaction de Baudouin de se produire.

On a une explication de ce fait quand on se rend compte que la réaction de l'huile de sésame dans la méthode de Baudouin ropose évidemment sur un phénomène de condensation. L'huile rouge, dénommée huile de Baudouin, qui se trouve dans l'huile de sésame et le furfurol, se combinent en effet pour donner la matière colorante rouge cerise sous l'action condensante de l'acide chlorhydrique concentré. D'ailleurs, en vue d'obtenir le même résultat, cet acide peut être remplacé, d'après *Breinl* (1) par d'autres corps agissant pour provoquer les condensations ; tels sont : l'acide acétique glacial et l'acide sulfurique étendu. Evidemment, les seuls corps qui agissent pour troubler la réaction en présence des graisses rances sont ceux qui se sont formés pendant le rancissement, ceux qui sont de nature aldéhydrique ou cétonique et qui, prenant la place du furfurol, donnent un produit de condensation avec le seul corps susceptible d'entrer en réaction avec eux, à savoir la sésamine qui, d'ailleurs, ne se trouve qu'en très petites quantités dans l'huile de sésame. Comme on va le voir dans ce qui suit, il se produit dans ces conditions un corps coloré en rouge, mais ce corps n'a pas une intensité de coloration aussi grande et n'est pas aussi stable que celui qui se forme par la combinaison de la sésamine et du furfurol.

C'est *Bishop* (2) qui le premier a reconnu la possibilité d'une réaction entre l'huile rouge de Baudouin et les produits résultant du rancissement. Il a montré qu'en agitant de l'huile de sésame rance avec de l'acide chlorhydrique concentré il se produisait une coloration de l'acide d'abord verte qui d'ordinaire passait ensuite graduellement au violet gris.

Ensuite *Kreis* (3) a observé également cette réaction et l'a recommandée pour reconnaître la rancidité dans le cas des autres graisses. A cet effet, il employait une huile de sésame tout à fait fraîche qui seule ne donnait aucune coloration quand on l'agitait avec de l'acide chlorhydrique concentré ; il la mélangeait à la matière grasse dont il se proposait de reconnaître la rancidité et pratiquait sur ce mélange l'essai de Bishop. Si la graisse alimentaire, ainsi mélangée, était rance, la coloration de l'acide chlorhydrique d'abord verte puis violet gris devait naturellement se produire. De notre côté, nous avons fait un très grand nombre d'essais pour huile de sésame et toujours nous avons observé les colorations dues à la rancidité Dans tous les cas la réaction s'est accomplie de telle sorte que après la disparition des teintes verte et violette, il persistait toujours une teinte rose pâle nettement visible à laquelle, au bout d'un temps suffisamment long, on pouvait s'en tenir pour fixer la fin de la réaction. Il n'est arrivé qu'une seule fois de voir l'essai de Bishop donner un résultat négatif en présence de corps résultant visiblement du rancissement, mais l'huile en question ne donnait rien non plus à l'essai de Baudouin, à savoir quand on l'agitait avec de l'acide chlorhydrique concentré additionné d'une solution de furfurol. Il nous fallut admettre que cette huile ou bien était anormale et ne contenait pas de sésamine ou bien que, par suite d'un rancissement extrêmement avancé, elle s'était modifiée de telle sorte qu'elle ne pouvait plus donner lieu à un phénomène de condensation. A un certain point de vue, cette huile de sésame, incapable de réagir, offrait un certain intérêt. Elle montrait en effet qu'on peut admettre, ainsi qu'il résulte de ce qui a été exposé précédemment, que dans les deux essais, celui de Bishop et celui de Baudouin, c'est un seul et même corps qui est le principe actif. Si, pour une raison ou pour une autre ce corps manque dans une huile de sésame, aucune des deux réactions ne peut se produire.

Nous devons encore rendre compte d'un essai que nous avons fait avec le beurre de coco rance préparé par nous. Nous sommes partis de cette idée que les corps ayant un caractère aldéhydique devaient pouvoir facilement donner des produits de condensation en se combinant à eux-mêmes quand on fait agir sur eux un corps condensant approprié, et nous avons agité notre graisse pendant quelque temps uniquement avec de l'acide chlorhydrique concentré. Nous y avons ensuite ajouté 10 $^0/_0$ d'huile de sésame, nous avons bien mélangé les deux graisses, nous avons ajouté comme il est prescrit la solution de furfurol au mélange et nous avons agité fortement le tout encore pendant une minute. La réaction de Baudouin s'est alors produite et très nettement donnant une couleur intense et persistante. Ainsi donc, par suite du traitement par l'acide chlorhydrique précédemment décrit, les corps formés dans la graisse par suite du rancissement s'étaient modifiés de telle sorte qu'ils ne pouvaient plus agir de façon à troubler l'essai de Baudouin.

Si les considérations qui viennent d'être développées sur les causes de l'insuccès de la réaction pour huile de sésame dans les mélanges de graisses plus ou moins rances sont justes, on doit tout d'abord s'étonner que cette même réaction se produise d'une façon incontestable quand la graisse en question est diluée de vingt fois sa quantité d'huile de graine de coton. On pourrait tout au plus trouver une explication de ce fait dans cette circonstance que, dans cet essai, à une même quantité d'huile rouge de Baudouin capable d'entrer en réaction, correspond une quantité relative vingt fois plus forte de furfurol pour donner le produit de condensation. Quand on agite le mélange, l'huile de Baudouin est, par suite, bien plus souvent en contact avec les molécules de furfurol qu'avec les produits du rancissement qui eux

(1) *Chemiker Zeitung*, **1899**, p. 647.
(2) *Journ. Pharm. Chim.*, **1889**, 5e série, t. XX, p. 244. — (3) *Chem. Zeitung*, **1899**, p. 802-803.

sont dilués au vingtième dans la graisse. Mais si, en changeant les proportions, il se produit un changement dans la marche de la réaction, il n'est pas douteux que le fait doit être attribué à une toute autre cause que celle qui a été signalée. Or, nos recherches montrent que l'huile de graine de coton employée pour la dilution prend une part active à la réaction, car elle empêche, jusqu'à un certain point, la combinaison de la sésamine et des corps aldéhydiques des graisses rances, de sorte qu'elle permet à la réaction de Baudouin de se produire plus complètement. On peut se rendre compte de cette action particulière de l'huile de graine de coton si on conduit de la façon suivante l'essai de Bishop avec de l'huile de sésame rance : dans deux vases à précipité placés l'un à côté de l'autre, on verse 1 centimètre cube d'huile et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, de densité 1 19 et on agite ; à l'un des essais on ajoute 1 centimètre cube d'huile de graine de coton. Les colorations qui prennent progressivement naissance lorsqu'on agite sont notablement plus faibles pour l'essai contenant l'huile de coton, et ce qui est plus étonnant, c'est qu'à la fin, la coloration a complètement disparu ou est à peine visible, tandis que l'essai comparatif après agitation présente toujours une coloration nettement rose. Cette réaction fut répétée un grand nombre de fois telle quelle ou un peu modifiée ; dans tous les cas, l'addition d'huile de lin agissait pour modifier progressivement l'essai de Bishop jusqu'à un certain point. Comme on pouvait le prévoir, la conséquence de ce mode d'action est que, inversement, l'essai de Baudouin, fait sur des huiles de sésame rances auxquelles on a ajouté de l'huile de coton, donne un résultat remarquablement bon et net. Nous avons conduit l'essai de Baudouin sur les mêmes huiles de sésame rances de la façon suivante : nous mélangions un demi centimètre cube d'huile de sésame, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1{,}19$) et 4 gouttes d'une solution alcoolique de furfurol à 1 $^0/_0$ et nous agitions. Comme nous nous y attendions, nous avons toujours observé des colorations des plus intenses et des plus foncées chaque fois qu'avant d'agiter nous ajoutions encore au mélange un demi centimètre cube d'huile de graine de coton. En opérant de façon analogue, nous avons pu arriver même à obtenir la réaction avec l'huile de sésame citée plus haut, celle qui, traitée et agitée de la façon ordinaire avec de l'acide chlorhydrique et la solution de furfurol, ne donnait aucune réaction de Baudouin. En effet, cette huile additionnée d'huile de graine de coton a pu donner à l'acide chlorhydrique une faible coloration rouge.

En général, la modification qu'apporte l'huile de coton à l'essai de Baudouin n'apparaît pas aussi grande, si on fait l'essai avec de l'huile de sésame non mélangée, parce que, du moins, quand on emploie 5 centimètres cubes d'huile, les colorations qui se produisent sont si foncées qu'il est à peine possible de percevoir des différences d'intensité. Cette propriété caractéristique de l'huile de coton a une importance pratique en ce qui concerne l'essai de la margarine ou d'un beurre suspect, c'est-à-dans le cas où la sésamine peut n'exister qu'en très petites quantités. Ces produits peuvent présenter une certaine rancidité qui ne soit pas toujours perceptible avec certitude à l'odorat et au goût, ce qui pourrait faire admettre comme produits purs des produits qui ne le sont pas. Dans ce cas, les proportions peuvent être aussi faibles que celles qui existaient dans la margarine végétale essayée par nous et l'essai de Baudouin pourrait donner de la même façon et pour les mêmes raisons un résultat négatif. En pareil cas, une addition relativement faible d'huile de graine de coton au mélange soumis à l'essai rendra possible la recherche de l'huile de sésame par l'essai de Baudouin. C'est ainsi que nous avons eu entre les mains différents échantillons de beurres pour lesquels l'essai de Baudouin pour huile de sésame a donné un résultat négatif. L'essai avait été conduit suivant les prescriptions réglementaires en agitant 5 centimètres cubes de beurre avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1{,}19$) auxquels on avait ajouté 4 gouttes d'une solution alcoolique de furfurol à 1 $^0/_0$. Mais quand nous eûmes mélangé à ces beurres une quantité à peu près égale d'huile de graines de coton et qu'ensuite nous eûmes soumis 5 centimètres cubes de ce mélange à l'essai, la réaction de Baudouin s'est produite très nettement et a permis de conclure avec certitude que les beurres en question avaient été falsifiés par une addition de margarine. Pour être complets, nous devons faire remarquer que, en opérant de la même façon que pour les essais commerciaux précités, notre mélange de graisses, composé de beurre de coco rance et de 10 $^0/_0$ d'huile de sésame qui, d'abord, ne donnait pas la réaction de Baudouin, a donné au contraire des colorations intenses et persistantes après qu'il eut été additionné d'huile de coton.

Les observations qui viennent d'être communiquées se résument en une recommandation expresse pour les besoins de la pratique. Dans les essais de beurre, de margarine et d'autres graisses en vue de reconnaître la présence de l'huile de sésame par le procédé Baudouin, on ne doit jamais se contenter d'opérer sur les graisses telles quelles et simplement fondues, mais bien toujours sur les mélanges de ces graisses avec une quantité à peu près égale d'huile de coton. Si ces produits renferment une matière colorante soluble en rouge, dans l'acide chlorhydrique, il faut opérer sur le mélange d'huile et de la graisse en essai en faisant deux essais comparés : d'abord en traitant avec de l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,125 et, si on n'amène pas ainsi complètement la matière colorante en solution, avec de l'acide chlorhydrique fumant de densité 1,19 ; ensuite en ajoutant à un des deux essais la quantité de solution de furfurol prescrite. S'il y a de l'huile de sésame, après agitation on observera des colorations notablement différentes. L'essai prescrit par la loi pour reconnaître l'huile de sésame dans la margarine ne sera pas troublé par les complications qui se produisent facilement dans l'essai qualitatif pour huile de sésame en opérant par notre méthode, Dans aucun cas, cependant, il ne faut faire cet essai en diluant la graisse essayée avec de l'essence de pétrole. Nous avons reconnu en opérant sur différents échantillons de margarine, que lorsqu'on employait l'essence de pétrole comme agent de dilution, la coloration rouge à peine visible qui est requise ne se produisait pas dans les cas où, cependant en diluant avec de l'huile de coton, on obtenait encore une coloration nettement perceptible. Si le législateur pense à ne faire employer que l'huile de coton comme agent de dilution, on ne pourra pas le remplacer purement et simplement par un agent de dilution neutre. Le processus par lequel agit l'huile de coton dans l'essai de Baudouin et la substance qui en est la cause doivent faire l'objet de nouvelles recherches.

Analyse du beurre de Niam

Par le Dr J. Lewkowitsch

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXVI, 1265.)

La note publiée par E.-S. Edie (1), sur l'analyse de la substance grasse tirée des graines du Sophira alata, me donne l'occasion de publier les résultats d'une étude faite sur la même substance, effectuée il y a un an dans mon laboratoire. Par suite de circonstances imprévues, la publication de cette note a été retardée.

Grâce à l'obligeance du Prof. E.-R. Dunstan, j'ai reçu une quantité considérable de fruits du *Sophira alata*, Banks, arbre indigène de la Sénégambie, de Sierra-Leone et du Soudan égyptien. (D'excellentes descriptions de ce végétal se trouvent publiées par Diabble dans le *Quaterly Journal of the Liverpool University Institute of Commercial Research in the tropics*, sept. **1907** ; 2 ; [5], 125).

Les fruits avaient été cueillis à Sierra-Leone. Ils consistaient en 61,5 °/0 de noyaux et 38,5 °/0 de gousses. Par extraction des gousses avec l'éther, il a été obtenu, avec la substance grasse, une matière résineuse qui se sépare de l'huile par évaporation de l'éther, cette matière résineuse composait 0,8 °/0 en poids des gousses. La substance grasse débarrassée de cette résine forme 31,19 °/0 des gousses ; les graines par suite donnent 19,18 °/0. La substance grasse à la température ordinaire présente l'aspect d'une masse butyreuse douce fondant à 24° C. Dans l'ouest africain on l'appelle *beurre de Niam* ou *huile de Meni*, je propose d'adopter la première de ces appellations.

En même temps que les graines, j'ai reçu un exemple du gras de Niam lui-même, préparé par les indigènes du Soudan égyptien ; les caractéristiques suivantes ont été déterminées dans deux spécimens :

	Gras extrait	Gras préparé par les indigènes
Poids spécifique à 40° C.	—	—
L'eau à 40° = 1	0,9105	0,9063
Indice d'acide	18,54	5,78
Indice de saponification	195,6	190,1
Matière non saponifiable	1,49 °/0	1,38 °/0
Indice d'iode	68,4	78,12
Poids moléculaire moyen des acides gras	—	287,7
Point de solidification des acides gras	—	42°,5 C.

Le gras a un goût désagréable, dû probablement à une faible quantité de matière résineuse non dissoute ; les indigènes s'en servent pour la cuisine et comme huile capillaire (2).

Essais de l'huile de spermaceti et du spermaceti

Par M. Harry Dunlop

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, **1908**, XVII, p. 63)

L'attention de ceux qui font autorité en matière d'analyse d'huile s'est portée à diverses reprises sur l'examen de l'huile de spermaceti. Allen, un des premiers, fit remarquer qu'en réalité cette substance était une cire liquide, tandis que d'autres observateurs ont enregistré pour cette huile un certain nombre de constantes et de variables. Il est malheureux qu'en compilant ces tables de constantes, la méthode généralement adoptée dans les recueils de constantes rend souvent impossible d'obtenir par exemple le poids spécifique, l'indice d'iode, etc., pour une matière donnée, ce qui est, à mon avis, plus important que d'entasser un nombre de constantes pour différents cas n'ayant rien de commun entre eux. Pour cette raison, et d'autres, j'ai trouvé nécessaire d'obtenir et d'examiner un nombre de spécimens de ce que je pense être l'huile de spermaceti pure ; et dans ce mémoire je me propose de m'en tenir aux constantes les plus importantes et aussi à plusieurs essais qualitatifs qui peuvent permettre de se rendre compte de la pureté d'un échantillon. Dans le tableau A sont groupés les résultats provenant de l'examen de divers échantillons d'huile de roqual rostre et d'huile venant de l'Ouest, de provenance digne de confiance ; elle comporte aussi l'examen d'une huile extraite de graisse de baleine n'attirant aucune remarque. Comme l'indique le tableau A, les huiles 1 et 2 (provenant de deux animaux) représentent l'huile, après enlèvement du spermaceti, et provenant de la matière tirée de la tête et du corps. Les différences marquées entre le nombre d'iode, l'indice de réfraction, le nombre de saponification sont curieuses, mais ces huiles doivent être considérées comme anormales ; en fait, les huiles provenant de la matière de la tête et du corps sont rarement, si jamais elles le sont, tenues séparées après extraction du spermaceti. L'huile 2B tirée du corps est aussi anormale pour la quantité de matière non saponifiable, c'est-à-dire 44,3 °/0, nombre le plus élevé qui ait été trouvé pour ce corps.

Poids spécifique. — Les limites généralement acceptées pour cette constante sont comprises entre 0,876 et 0,884 et les valeurs trouvées ici tombent entre ces limites. On ne doit pas attacher trop d'im-

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1907**, 1148.
(2) Cf. Schweinfurth. — *Botan. Ergeb. der Ersten Niam Niam-Reise.*

portance à cet essai jusqu'à ce que l'absence d'huile minérale soit évidente ; dans ce sens, un nombre compris entre 0,876 et 0,882 indique en général une huile pure. Des huiles de densité 0,883 et de densités plus élevées doivent être examinées quant à leur propriété desséchante, etc.

Alcools de la cire, etc. — Il est difficile de fixer la limite minima de matière non saponifiable dans l'huile de spermaceti ; pour des huiles apparemment pures, on a trouvé des valeurs allant jusqu'à 31,7 %, le maximum étant 42,6 %. De l'examen d'un grand nombre d'échantillons, je peux dire que l'écart est compris entre 36 et 44, quoique la plupart du temps le nombre trouvé oscille entre 38 et 42. On doit employer l'éther méthylique de préférence à l'éther de pétrole pour doser la matière non saponifiable, le premier ne produisant pas de couches d'émulsion ; il est vrai qu'il dissout un peu de savon de potasse, mais on peut s'en débarrasser facilement par agitation avec une solution de potasse caustique suivie de plusieurs lavages à l'eau.

Nombre d'iode. — Comme dans le cas des huiles grasses, l'huile de spermaceti montre une faculté variable d'absorption de l'iode, les valeurs du tableau A oscillent entre 70,3 et 92,8 % et on connaît des cas semblables. Au sujet des échantillons que j'ai examinés, la plupart donnaient des nombres d'iode de 87 à 90 % par la méthode de Wijs, qui donne dans ce cas des valeurs de 2 à 3 % plus élevées que celle de Hübl. Il ne faut pas se hâter de tirer des conclusions d'un indice d'iode élevé, et il est nécessaire, dans tous les cas, de tenir compte de la relation entre le nombre d'iode et le poids spécifique, le nombre de saponification, etc., et aussi de la tendance de l'huile à résinifier à 100° C. Ce dernier essai peut être fait simplement en exposant une fine pellicule de l'échantillon sur une plaque de verre, à la température du bain-marie, pendant 24 heures ; il donne une très bonne indication de la présence d'huiles de baleine, 10 % peuvent facilement se voir au bout de 12 heures.

Nombre de saponification. — Cette constante est importante quand on la relie au poids spécifique et au % en matière non saponifiable, mais je l'ai trouvée de peu de valeur comme essai isolé.

Indice de réfraction. — La relation qui existe entre le nombre d'iode et l'indice de réfraction de beaucoup d'huiles grasses n'est pas aussi exacte dans le cas de l'huile de spermaceti, bien qu'en général un fort indice d'iode soit accompagné d'un fort indice de réfraction, mais comme essai isolé, cet indice de réfraction doit prendre une place secondaire. Il y a bien quelque relation entre le nombre d'iode et l'indice de réfraction des alcools de la cire, et l'indice d'iode de l'huile de spermaceti ; mais en fait la différence entre la quantité d'iode absorbée par les différentes huiles doit être due à la composition variable des alcools de la cire et non aux acides gras.

Indice de réfraction de la matière non saponifiable. — L'addition de 10 % d'huile minérale de 0,865 élevant la lecture à l'appareil de Zeiss de 6 unités, une telle mesure donnera une indication sur la présence de cette substance. Pour des huiles pures la lecture la plus élevée que j'aie obtenue est de 47 unités de l'échelle à 25° C. Il est inutile de faire une différence entre les huiles de roqual rostré et celles provenant de l'Ouest, comme leurs constantes le montrent. Sans aucun doute, l'odeur et le goût donnent à l'homme habitué une indication que l'analyse chimique est incapable de faire, mais je me suis assuré que dans le cas d'huile tirée fraîchement de la graisse fraîche, l'odeur caractéristique de l'huile de roqual rostré n'existe pour ainsi dire pas et l'échantillon 3, tableau A par exemple, qui a été extrait à bord, ne pouvait pas être distingué de l'huile de l'Ouest.

Ayant brièvement considéré les valeurs des constantes de l'huile pure de spermaceti, je parlerai maintenant de la recherche des diverses substances falsificatrices que l'on rencontre dans les substances commerciales.

Considérons d'abord l'huile minérale : l'examen et le dosage de la matière non saponifiable donnera l'indication désirée. Il est toutefois préférable d'employer l'essai de Hobbe, consistant à ajouter de l'eau à une solution alcoolique de l'huile saponifiée ; quand l'huile minérale est retirée de la solution, les alcools de la cire restants sont dissous dans la solution de savon. Les quantités indiquées par Holde sont les suivantes : 6 à 8 gouttes d'huile et 5 centimètres cubes d'une solution de potasse alcoolique demi-normale. En appliquant cette méthode à l'huile de spermaceti et à toute autre huile, l'eau doit être ajoutée avec soin, car avec de petites quantités d'huiles minérales, le trouble qui apparaît après l'addition des premières gouttes disparaît ensuite par addition subséquente d'eau, mais avec un peu de pratique il y a peu de danger de manquer le point où la solution se trouble. Une série d'essais entrepris sur des mélanges d'huile minérale et d'huile de spermaceti montre qu'on peut trouver 3,5 % du premier corps.

La séparation de la matière non saponifiable consistant en alcools de la cire, etc. et huile minérale peut se faire à l'aide de l'anhydride acétique ou en employant ce que l'on peut nommer « la solubilité dans l'essai à l'alcool » et dont je parlerai plus tard. Les alcools de la cire et autres corps non saponifiables existant, naturellement, dans l'huile de spermaceti pure, se dissolvent complètement dans un poids égal d'anhydride acétique bouillant, la solution des acétates restant claire par refroidissement à la température normale, tandis que les huiles minérales se séparent par refroidissement. On peut en tirer une méthode apparemment simple pour rechercher et doser approximativement l'huile minérale, mais comme on va le voir, les essais effectués n'ont pas donné les résultats attendus. Des quantités pesées d'huile minérale ont été successivement ajoutées dans un flacon contenant 3 centimètres cubes d'anhydride acétique et le mélange mis à bouillir après chaque addition d'huile Le premier essai, après avoir ajouté 1,6 gr. d'huile, restait clair à la température d'ébullition, tandis qu'un nouvel essai montra qu'on pouvait dissoudre plus de 3 grammes dans 3 centimètres cubes de solvant au point d'ébullition. Après refroidissement de quelques degrés, les deux solutions étaient troubles et se séparèrent en deux couches. Une série d'essais montra que l'anhydride acétique de 16 à 20° C. dissolvait de 0,5 à 1 % d'huile minérale 0,885. Cette solubilité a-t-elle de la valeur dans le cas d'une solution d'alcools de la cire dans l'anhydride acétique. A cet effet 2 grammes d'alcools de la cire furent acétylés par ébullition avec 3 centimètres cubes d'anhydride acétique et des quantités pesées d'huile minérale ajoutées de temps à autre, le mélange étant mis à bouillir et laissé se refroidir après chaque addition. Après que 0,65 gr.

d'huile eurent été ajoutés, la solution qui était claire quand elle était chaude, devint trouble par refroidissement, indication que la solution était saturée ; tandis qu'une addition de 3 à 4 grammes d'huile donnait encore une solution claire au point d'ébullition. D'après ces résultats, on pouvait, par cet essai, trouver pas moins de 24 % d'huile minérale dans les alcools cires ou environ 9,5 % dans l'échantillon primitif.

Solubilité dans l'alcool. — La solubilité dans l'alcool éthylique de la matière non saponifiable de l'huile de spermaceti a été proposée comme moyen de découvrir l'huile minérale, mais on n'a examiné la valeur de cette méthode que depuis quelques années (*Analyst*, **1904**, 3). Nash a montré qu'une solution concentrée d'alcools de la cire dans l'alcool éthylique pouvait retenir une quantité considérable d'huile minérale en solution, surtout avec l'alcool absolu, rendant l'essai inutile, ou ce qui est plus grave induisant en erreur. J'ai répété les expériences de Nash et puis confirmer ses résultats en ce qui concerne la solubilité de l'huile minérale : même avec l'alcool de 0,834 de poids spécifique et une quantité considérable de matières non saponifiables, la quantité d'huile minérale dissoute était considérable.

Point d'inflammation. — On a proposé aussi de déterminer le point d'inflammation pour déceler la présence de l'huile minérale. Un certain nombre d'huiles de spermaceti pures ont été examinées avec l'appareil de Gray et se sont enflammées entre 410°-422°F. Avec des mélanges, la méthode s'est montrée très précise. Par exemple un mélange d'huile de spermaceti (point d'inflammation 416° F.) avec 5 % d'huile minérale avait un point d'inflammation de 361° F. et avec 5 % d'huile de 0,896 de 392° F.

Je désirerais ici parler de l'opinion si souvent énoncée que l'huile de spermaceti ne contient pas de glycérine, les ouvrages techniques les plus récents disent que l'huile de spermaceti ne contient que des alcools primaires. Si cela est correct, la quantité de glycérine % donnée par un échantillon sera une mesure de l'huile grasse présente. En examinant différents échantillons soupçonnés d'être falsifiés avec de l'huile de graisse, j'ai trouvé en diverses circonstances que le pourcentage d'huile grasse calculée ainsi était en excès sur ce que l'on aurait pu attendre de l'examen des constantes. Comme ceci jetait un trouble sur la précision de la méthode, j'ai examiné un certain nombre d'huiles pures qui m'ont donné les résultats suivants, montrant l'inexactitude du raisonnement ci-dessus :

Huile	Alcools de buis %	Glycérine %	Huile	Alcools de buis %	Glycérine %
Cachalot	38,02	2,56	Cachalot « tête »	42,28	1,53
Cachalot	39,22	2,26	» « corps »	44,30	1,36
» « tête »	41,26	2,52			

Le glycérol était déterminé par la méthode de l'acétine après extraction par le mélange alcool-éther. Il est par suite dangereux de calculer la teneur d'huile grasse présente de la quantité de glycérine trouvée, spécialement avec des quantités au-dessous de 2,5 %. Depuis que j'ai écrit ces lignes, j'ai découvert que Fendler (*Chem. Z.*, **1905**, 29, 555) avait trouvé 1,32 % de glycérine dans l'huile de spermaceti pure.

Je crois qu'une meilleure méthode de recherche de l'huile de baleine consisterait à doser les glycérides bromés insolubles dans un mélange d'alcool et de tétrachlorure de carbone (Procter et Bennett, *Journ. of Soc. Chem. Ind*,, **1906**, 798). Cette méthode a donné les résultats suivants :

	Bromures %
1° Cachalot	1,13
2° »	2,00
3° »	2,30
4° »	3,04
5° N° 2 avec 10 % d'huile baleine	3,68

Ces valeurs concordent bien avec celles de Walker et Warburton, mais comme Procter et Bennett ont obtenu de 6,2 à 6,5 % de bromures avec l'huile de spermaceti, il est nécessaire de faire d'autres recherches pour voir la précision de la méthode.

Viscosité. — Avant que fût générale l'introduction des huiles minérales, l'huile de spermaceti était l'agent lubréfiant pour les machines, aujourd'hui elle est remplacée par l'huile minérale ; aux températures élevées, la viscosité de la première se maintient mieux que celle de l'huile minérale de poids spécifique semblable, comme le montre le tableau B, mais autrefois cela a dû être mis en évidence exagérément. Ce que nous cherchons ici, c'est ce que l'on peut déduire des courbes aussi différentes que celles des huiles de lard et de spermaceti. On peut faire une comparaison entre l'huile de spermaceti et les huiles minérales avec à peu près la même vitesse d'écoulement à une température initiale, mais il semble bien préférable de comparer l'huile de spermaceti avec celle de lard et d'autres huiles grasses puisque la vitesse d'écoulement à 70° F. est si différente. Ceci est évident en considérant que la possibilité d'une transformation est si faible dans le cas du spermaceti, à plus haute température un point étant atteint où la vitesse d'écoulement est pratiquement la même pour les deux huiles.

Spermaceti. — Dans le tableau C sont groupés les résultats de l'examen de plusieurs spécimens de spermaceti pur; dont deux ont été préparés dans le laboratoire avec la tête de cachalot. Les nombres d'iode sont bien plus élevés que ceux jusqu'ici relevés, le spécimen 1 étant très remarquable à ce sujet. Avec cet échantillon, la forte absorption peut s'expliquer par la présence d'un peu d'huile due à la pression et à la basse température auxquelles la préparation a eu lieu; mais en comparant ces valeurs à celles publiées avant, on doit faire état de l'absorption plus élevée donnée par la méthode de Wijs que par celle plus ancienne de Hübl.

Quand on examine des spécimens commerciaux, le point de fusion, ou de préférence le point de solidification, réuni aux indices d'iode et d'acide, donnerait le moyen de voir une falsification; mais un examen approfondi doit toujours comprendre une détermination du nombre d'iode, aussi bien que des essais pour rechercher la paraffine et l'acide stéarique. Pour le premier de ces corps, j'ai trouvé la méthode d'Holde, pour l'huile de spermaceti, digne de confiance, des expériences sur des mélanges montrant que des quantités aussi faibles qne 3,5 °/₀ de paraffine pouvaient être ainsi déterminées. Toutefois on peut en déceler de plus petites quantités en séparant les alcools cires, faisant bouillir avec l'anhydride acétique et observant comment se comporte la solution. Comme dans les alcools tirés de l'huile de spermaceti, ceux tirés du spermaceti ainsi traités donnent une solution claire par refroidissement à la température normale, mais s'il y a de la paraffine solide, elle devient floue, par suite de la séparation de cette dernière. Opérant ainsi on peut déceler 2,5 °/₀ ou moins de cire minérale dans la matière non saponifiable, ou égale de 1 2 à 1,3 °/₀ à l'échantillon primitif.

Pour déceler l'acide stéarique, j'ai trouvé que l'essai à l'ammoniaque était digne de confiance jusqu'à 3 °/₀, mais incertain avec de plus faibles quantités. Un dosage de la matière uon saponifiable donnera un moyen peu précis de calculer la quantité de cire minérale contenue par un échantillon, mais là où les essais qualitatifs ont donné des résultats négatifs, il y a peu à gagner à pousser plus loin l'examen.

TABLEAU A

Huiles	Essai de solidification degrés C.	Poids spécifique à 15°,5 C.	Alcools, cires, etc. °/₀	Indice d'iode	Indice de saponification °/₀	Zeis réfractomètre à 25° C	Acides libres comme acide oléique °/₀	Alcools de la cire: Indice d'iode (Wijs)	Alcools de la cire: Point de fusion deg. C.	Alcools de la cire: Réfractom. Zeiss 25° C	Alcools de la cire: Réfractom. Zeiss 40° C
1 *a*. De cachalot (tête) .	9,5	0,8779	42,28	76,30	14,02	49,7	4,60	60,43	32,0-32,5	—	35,0
1 *b*. » (corps).	8,5	0,8772	49,14	92,85	18,48	54,8	1,42	83,17	24,5-25,5	47,0	39,0
2 *a*. » (tête) .	7,0	0,0880	41,16	70,35	14,44	50,0	1,39	53,07	31,5-32,5	—	35,0
2 *b*. » (corps).	7,0	0.8757	44,30	87,90	12,20	54,6	1,07	79 77	23,0-24,0	47,0	—
3. Roqual rostré......	—	0,8805	38,02	88,75	12,90	55,2	0,73	80,35	23,5-24,0	46,7	38,7
4. »	—	0,8786	39,22	82,80	12,48	55,3	1,43	69,04	23,0	46,2	38,2
5. De l'Ouest.........	—	0,8791	41,16	84.35	12,97	54,6	1,16	68,05	96,5	45,7	37,7
6. »	—	0,8796	39,20	84,37	12,90	—	2,53	69,37	—	—	—
7. De baleine	—	0,7241	—	136,30	19,28	70,5	6,28	—	—	—	—

TABLEAU B. — Viscosités déterminées par le viscosimètre de Redwood

Nos	Huiles	Nombre de secondes pour 50 c. c. 70° F.	90° F.	140° F.	Rapport calculé 70° F.	90° F.	140° F.
1	Huile de spermaceti............	164	109	56	100	66,4	34,1
2	» de spermaceti............	146	102	52	100	99,8	35,6
3	» de l'Ouest	148	106	54	100	71,6	36,4
4	» de roqual rostré	160	—	57	100	—	35,0
5	» de spermaceti 0,893	161	110	58	100	68,3	36,0
6	» minérale	166	99	48	100	59,6	28,9
7	50 °/₀ nº 5 + 50 °/₀ nº 6	157	102	52	100	64,9	33,1
8	Huile de cheval................	286	180	80	100	62,9	28,0
9	» de bœuf..................	287	220	90	100	61,6	25,2
10	Suif de bœuf..................	382	234	94	100	61,2	24,6
11	Huile de baleine...............	250	159	72	100	63,6	28,8

TABLEAU C. — Spermaceti pur

Spermaceti	Point de fusion en degrés C.	Point de solidification en degr. C.	Indice d'iode (Wijs)	Cires, alcools, etc. °/₀	Acides gras °/₀	Point de fusion des acides gras		Indice de saponification °/₀	Alcools de la cire, etc.: Point de fusion degrés C.	Alcools de la cire, etc.: Indice d'iode
Provenant de la tête du cachalot, extrait au laboratoire.......	41,0-41,5	41,0	—	54,22	49,78	32-33°	—	12,90	46,0-46,5	—
Provenant de la tête du cachalot, extrait au laboratoire.......	41,0-42,0	—	9,33	53,20	—	—	—	13,90	45,5-46,0	6,35
Raffiné de bonne source	44,0-44,5	44,0	7,21	53,00	50,58	39,5-40	—	12,06	47,0-47,5	4,26
» »	45,5-46,0	45,7	5,32	51,56	—	—	0,10	12,18	47.5-48,0	3,41
» »	45,0-45,5	45,0	5,60	—	—	—	0,24	12,06	47,5-48,0	2,98

VARIA

Nouveaux agents de dissolution et d'extraction.

Par **Consortium für Elektrochemische Industrie**, à Nuremberg.

(*Chemiker Zeitung*, XXXI, p. 1095.)

La technique chimique, en particulier l'industrie des huiles et des graisses, attache un grand intérêt aux dissolvants qui sont, d'une part, énergiques et qui, d'autre part, ne réagissent ni avec les produits à dissoudre ni avec le matériel constituant les appareils, le fer en particulier.

Nous désirons attirer l'attention sur une série de liquides jusqu'ici inabordables pour l'industrie, que nous avons lancés depuis peu sur le marché et dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles d'un dissolvant idéal. Ce sont certains dérivés chlorés de l'éthane et surtout de l'éthylène dont le point de départ est l'acétylène et le chlore. La substance mère de ces produits est le tétrachloréthane symétrique. Voici la liste de ces corps classés par points d'ébullition croissant avec l'indication de leur densité :

Dichloréthylène symétrique	$C^2H^2Cl^2$	Eb. 55°	D. 1,25
Trichloréthylène...........	C^2HCl^3	» 88°	» 1,47
Perchloréthylène	C^2Cl^4	» 121°	» 1,62
Tétrachloréthane symétrique	$C^2H^2Cl^4$	Eb. 147°	D. 1,60
Pentachloréthane	C^2HCl^5	» 159°	» 1,70
Hexachloréthane (1)........	C^2Cl^6	solide	

Les trois combinaisons éthyléniques sont, en présence d'humidité, pratiquement sans action sur le fer, le cuivre, le plomb et le zinc ; il en est de même avec les acides et les alcalis, même en présence des métaux que nous venons d'énumérer. Ils sont également sans action sur les huiles et les graisses.

Pour l'industrie, c'est la façon dont ils se comportent avec le fer qui est particulièrement importante. Le tableau suivant la démontre ; il indique la quantité d'acide chlorhydrique (HCl) libre ou combiné formée par l'action, à l'ébullition, de 250 grammes du composé et 100 grammes d'eau sur une tôle de fer de 2 décimètres carrés de surface :

Durée de l'action	Dichloréthylène	Trichloréthylène	Perchloréthylène
48 heures	0,01 gr.	0,007 gr.	0,036 gr.
264 »		0,02 »	

On peut donc employer ces trois produits dans des appareils en fer sans aucune arrière-pensée ; nos essais ont montré que la présence de graisses, d'huiles, d'acide stéarique ne modifiaient en rien les conclusions qui précèdent. Or, comme terme de comparaison, du tétrachlorure de carbone pur de Kahlbaum, traité dans les conditions indiquées ci-dessus, a donné en 15 jours 7,6 gr. HCl.

Nous avons aussi étudié l'action du plomb, dans les conditions ci-dessus comparativement sur le tétrachlorure de carbone et sur le trichloréthylène. En 264 heures, il s'était formé 0,039 gr. de HCl avec le trichloréthylène, 0,044 gr. avec le tétrachlorure Le plomb est donc plus attaqué par le tétrachlorure que le fer par le trichloréthylène.

Le fer est attaqué en présence d'eau, par la tétrachloréthane et le pentachloréthane, mais la fonte ne l'est presque pas. En outre, ces deux composés sont attaqués par les alcalis. Par ébullition avec un lait de chaux ou un liquide alcalin, ils se dédoublent en acide chlorhydrique et la combiuaison non saturée correspondante.

Parmi les composés que nous venons d'énumérer, le trichloréthylène, dont le point d'ébullition se rapproche de celui de la benzine et dont le prix — rapporté au même volume — n'est que faiblement plus élevé que celui du tétrachlorure de carbone, se prête admirablement à la dissolution et à l'extraction. On n'a jamais constaté avec lui d'action narcotique comme avec le tétrachlorure et le chloroforme.

Au point de vue de leur action dissolvante, le dichloréthylène et le perchloréthylène sont très voisins du trichloréthylène. Le premier constitue surtout uu succédané de l'éther.

Le tétrachloréthane présente aussi un remarquable pouvoir dissolvant pour les graisses, les huiles et les résines. Il dissout aussi l'acétate de cellulose si important pour la fabrication de la soie artificielle et pour lequel on ne connaissait jusqu'ici que le chloroforme. Le tétrachloréthane est le meilleur dissolvant connu du soufre avec lequel il est miscible à 120° ; à la température ordinaire il en dissout 1 %. Le perchloréthane présente des propriétés très voisines. Il peut trouver emploi pour dissoudre les composants des laques et pour le dégraissage. Ces deux liquides dissolvent facilement le chlore qui ne réagit pas sur eux. Le tétrachloréthane en dissout 30 fois son volume.

La technique de ces corps est encore toute récente, on ne peut donc encore envisager toutes leurs applications. Mais il est certain qu'ils viennent répondre à de multiples desiderata.

(1) L'hexachloréthane que nous préparons est solide, il sublime à 185°. Il possède une odeur camphrée et constitue un succédané déjà utilisé du camphre et de la naphtaline. Sa volatilité relativement grande assure son action énergique, tandis que son odeur est moins désagréable que celle du camphre ou de la naphtaline.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 décembre. — M. Bouchard président prononce l'allocution de la séance publique annuelle et fait l'éloge des membres de l'Académie décédés pendant l'année 1908. Le *Moniteur scientifique* a déjà publié la biographie de ces académiciens.

Il est procédé à la distribution des prix.

Géométrie : *Grand prix des Sciences mathématiques.* — MM. Luigi Bianchi et C. Guichard.
Prix Francœur. — M. Emile Lemoine.
Prix Poncelet. — M. Friedholm.
Mécanique : *Prix Montyon.* — M. E. Lebert.
Prix Fourneyron. — N'est pas décerné aucun mémoire n'ayant été envoyé à l'Académie.
Navigation : *Prix extraordinaire de la Marine.* — MM. Lœubeuf, Dunayer et Dautriche.
Prix Plumey. — MM. Cochon, Marchis et MM. Fortant et Le Besnerais.
Astronomie : *Prix Lalande.* — MM. Elkin et Chase et M. Smith.
Prix Valz. — M. Luizet.
Prix Damoiseau. — N'est pas décerné, l'Académie n'ayant reçu aucun mémoire.
Prix Janssen. — M. Pierre Puiseux.
Géographie : *Prix Gay.* — MM. Louis Gentil, Prosper Larras et MM. Abel Larras et Marcel Traub.
Prix Tchihatchef. — M. le Lieutenant-colonel Bernard.
Prix Benoux. — MM. Paul Helbronner, Dr Jules Richard et MM. Mazerou et René Bossière.
Prix Delalande Guérineau. — M. Auguste Chevalier.
Physique : *Prix Hébert.* — M. André Blondel.
Prix Hughes. — M. Marcel Brillouin.
Chimie : *Prix Jecker.* — M. Barbier.
Prix Cahours. — MM. Gain et Pierre Carré.
Prix Montyon. — MM. A. Froès et Georges Claude.
Prix Berthelot. — M. Fosse.
Prix Fontannes. — M. Pervinquière.
Prix Bordin (Sciences physiques). — MM. Priem et Leriche.
Botanique : *Prix Desmazières.* — M. Hanot et Mlle Bélèze.
Prix Montagne. — M. Ernest Pinoy.
Prix de Coincy. — M. Paul Guérin.
Prix Savigny. — M. Pierre Lesne.
Prix Thore. — M. Jules Bourgeois.
Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon.* — MM. Frouin, Tissot, Carré et Valler ; *Mentions.* — MM. Rennes, Chevassu, Joly ; *Citations.* — MM. Rosenthat, Adrien Lippmann, Soubies.
Prix Barbier. — MM. Piettre et Vila.
Prix Bréant. — MM. Vincent et Remlinger.
Prix Godard. — MM. Lamy et Mayer ; *Mention honorable.* — M. Chiray.
Prix du baron Larrey. — M. le Dr Bonnette.
Prix Bellion. — M. Basset ; *Mention honorable.* — M. Alquier.
Prix Mège. — N'est pas décerné.
Prix Sèvres. — M. Albert Brachet.
Physiologie : *Prix Montyon (Physiologie expérimentale).* — MM. Sellier, Pottevin, Lesbre et Maignon.
Prix Philippeaux. — M. Lafon.
Prix Lallemand. — M. Pagano.
Prix Martin-Damourette — M. Eugène Collin.
Prix Pourat. — M. Lefèvre (du Havre).
Statistique : *Prix Montyon.* — M. Deniker, M. Felhoen ; *Mentions* à MM. Laurent et Risser.
Prix généraux (Médaille Berthelot). — MM. Barbier, Gain, Pierre Carré, Froin, Georges Claude.
Prix Trémont. — M. Frémont.
Prix Gegner. — M. Fabre.
Prix Lannelongue. — MMmes Bichard, Ruck, Cusco et de Nabias.
Prix Wilde. — MM. Tikhoff et Charles Nordmann.
Prix Victor Raulin. — N'est pas décerné.
Prix Saintour. — MM. Paul Gaubert et Emile Rivière.
Prix Jérôme Ponts. — MM. Louis Bedel et Adrien Dollfus.
Prix Houllevigue. — MM. Debierne, Petot et Fabry.
Prix Estrade Delcros. — M. Jacques Hadamard.
Prix fondé par Mme la marquise de Laplace. — M. Lancrenon.
Prix Félix Rivot. — MM. Lancrenon, Chavanes et Blanchet.
Fondation Bonaparte. — Des subventions sont accordées à MM. Blaringhem, A. Billard, Estanave, Fabry et Buisson, Gonnessia, Loisel-Dongier, Perot, Matignon, P. Colin.

Séance du 14 décembre. — Sur le calcul approché des inégalités d'ordre élevé. Note de Maurice Hamy.

— Contribution à l'étude de Hœmogregarina Lacortæ Danilewsky et Chalachnikow. Note de MM. A. Laveran et A. Pettit.

— Observations au sujet de la déshydratation directe de certains alcools tertiaires. Note de M. Louis Henry.

Le triméthylène diméthylcarbinol :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} > CH - \underset{\underset{O}{|}}{C} < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

l'analogue de l'isopropyldiméthylcarbinol, chauffé avec l'anhydride acétique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique ne subit aucune déshydratation et se transforme d'une manière intégrale en son éther acétique. Il est donc bien vrai que l'existence d'une chaîne fermée communique à la molécule totale de l'alcool une stabilité particulière.

— M. G. Darboux fait hommage à l'Académie d'un Traité de mathématiques générales, à l'usage des chimistes, physiciens, ingénieurs et des élèves des Facultés des sciences par M. E. Fabry.

— M. Troost est désigné à l'unanimité pour faire partie de la « Commission de contrôle de la circulation monétaire.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : « Bref och Skrifvelser of och till Carl von Linné med. undertöd af svenska Staten utgifna af Upsala Universitet Första afdelmingen. » Del. II.

— Observations physiques de la Comète 1908 C. faites à l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Observations de la comète Morehouse 1908, faites à l'équatorial Brünner-Henry de l'Observatoire de Toulouse. Note de MM. Saint Blancat et Rossard.

— Sur les lignes géodésiques. Note de M. Jules Drach.

— Sur le nombre des intégrales doubles de seconde espèce de certaines surfaces sphériques. Note de M. L. Rémy.

— Description de l'aéroplane Voisin expérimenté par MM. Farman et Delagrange. Note de M. G. Voisin.

— Sur la compensation des compas de grand moment magnétique. Note de M. Louis Dunoyer.

— Sur le dichroïsme magnétique de la calcite et de la dolomie dans les liqueurs mixtes. Note de M. Georges Meslin.

La calcite et la dolomie qui présentent tant de ressemblances à de multiples points de vue (composition forme cristalline, isomorphisme, etc.) donnent naissance à des liqueurs qui ont exactement des propriétés inverses en ce qui concerne le dichroïsme magnétique.

— Influence de la pression sur les phénomènes d'ionisation : Courbes de courant et courbes à champ constant. Note de M. E. Rothé.

Pour des champs très faibles, l'intensité est d'autant plus petite que la pression est plus grande. Comme d'autre part, l'intensité du courant de saturation varie proportionnellement à la pression, deux courbes de courant (l'auteur appelle ainsi les courbes tracées en portant en abcisses les différentielles de potentiel corrigées et en ordonnées les intensités moyennes du courant) tracées pour deux pressions quelconques se coupent forcément en un certain point pour lequel l'intensité est la même pour les deux valeurs différentes de la pression. Enfin on constate que pour une valeur déterminée du champ, il existe une valeur de la pression pour laquelle l'intensité du courant est maximum. Pour les champs faibles le maximum est atteint au-dessous de 5 atmosphères.

Pour les champs intenses produisant la saturation, la courbe à champ constant est une droite.

— Sur le pouvoir rotatoire aux basses températures et sur la liaison entre l'absorption de la lumière et la polarisation rotatoire dans les cristaux de cinabre. Note de Jean Becquerel.

Le pouvoir rotatoire du cinabre diminue pour une même longueur d'onde, par l'effet du refroidissement. De plus ce corps possède un pouvoir rotatoire magnétique considérable.

— Sur la théorie de l'absorption dans les gaz. Note de M. L. Bloch.

Sur le magnétisme des terres rares. Note de MM. Urbain et Jantsch.

M. Stéphan Meyer de Vienne a trouvé que si l'on range les terres rares par ordre de poids atomiques croissants, depuis le lanthane jusqu'à l'ancien Ytterbium, le magnétisme passe par un maximum. Il voit là une analogie entre le groupe des terres rares et le groupe du fer. Il attribue, en effet, au samarium un magnétisme deux fois plus grand environ que celui du néodyme, alors qu'avec des échantillons spectroscopiquement purs il se trouve être cinq fois plus petit. En réalité, le magnétisme admet dans la série des terres rares deux maxima. Le groupe cérique admet un maximum et le groupe yttrique un autre ; chacun de ces groupes se présente donc au point de vue magnétique comme le groupe du fer. Le lanthane premier terme du groupe cérique est diamagnétique. Le praséodyme est paramagnétique, mais il l'est moins que le néodyme qu'il est environ cinq fois moins que le samarium. De même que l'europium est beaucoup moins magnétique que le gadolinium et le magnétisme continue à croître du gadolinium au terbium, du terbium au dysprosium. Il est impossible de se prononcer sur le magnétisme de l'holmium qui n'a pas encore été isolé, mais il est certainement fort élevé. L'erbium, le thulium, le néoytterbium et enfin le lutecium correspondent à des valeurs décroissantes des coefficients d'aimantation. Il peut être intéressant de signaler que, par l'isomorphisme de ses sels avec ceux de terres rares, de même type, le bismuth, qui est diamagnétique, s'intercale précisément entre le dernier terme et la série cérique (samarium) et le premier terme de la série yttrique (europium).

— Sur les variations de la composition des colloïdes qui se forment dans une solution de $FeCl^3$ selon les conditions de l'hydrolyse. Note de M. L. Michel.

1° A mesure que l'hydrolyse progresse, la quantité de colloïde augmente et sa composition varie irrégulièrement;

2° La richesse en Cl du colloïde varie avec la rapidité d'augmentation de température ; elle est généralement plus grande lorsqu'on chauffe lentement les solutions de $FeCl^3$;

3° Le colloïde est d'autant plus pauvre en Cl que la température maximum atteinte est plus élevée et que la concentration de la solution de $FeCl^3$ est plus faible ;

4° En ajoutant HCl aux solutions de $FeCl^3$, la quantité de colloïde formé est moindre et ceci est remarquable, sa teneur en Cl est aussi moindre.

— Remarque sur les propriétés magnétiques des corps simples. Note de M. D. Pascal.

Si l'on définit la susceptibilité atomique X_a d'un corps comme étant le produit de sa susceptibilité spécifique X_s par son poids atomique a, on peut faire jouer à cette quantité un rôle analogue à la chaleur atomique. La règle suivante peut être énoncée : « La susceptibilité atomique est une fonction exponen- « tielle du poids atomique pour des corps diamagnétiques de même volume et de propriétés chi- « miques analogues. » On doit donc avoir la relation $\log X_a = \alpha + \beta$ à α et β étant deux constantes qui dépendent de la valence ; α varie peu et semble correspondre à une propriété fondamentale de la matière β croît régulièrement avec la valence.

La loi précédente n'est pas soumise, comme celle de Dulong et Petit à la restriction d'état physique, car la susceptibilité magnétique spécifique semble indépendante de la température pour les corps diamagnétiques. Il semble cependant qu'il ne faille pas prendre pour la vérifier, les susceptibilités des métalloïdes en solution. L'iode en particulier à des propriétés magnétiques variables avec le dissolvant où il se trouve, et par suite avec la couleur et les propriétés chimiques de ces solutions.

— Sur la préparation du chlorure de thorium. Note de M. Camille Matignon.

Le procédé de préparation du chlorure de thorium au moyen du chlorure de soufre semble jusqu'à présent le plus pratique. D'après Moissan et Martinsen, il existe peu de composés aussi hygroscopiques que le chlorure de thorium, dont le maniement deviendrait ainsi difficile. En fait, cet hygroscopicité extraordinaire n'existe que pour le chlorure de thorium qui contient des impuretés. Or, l'absorption de l'eau est beaucoup plus lente avec le chlorure pur qui est un *corps très maniable*.

— Etudes sur l'aluminium. Analyse de la poudre d'aluminium. Note de M. E. Kohn-Abrest.

Pour analyser la poudre d'aluminium l'auteur propose de traiter à chaud cette poudre par le sulfate ferrique. Tout se passe comme si la réaction avait lieu d'après l'équation :

$$3\,Fe^2\,(SO^4)^3 + 2\,Al \quad = \quad Al^2\,(SO^4)^3 + 6\,FeSO^4.$$

1 de fer correspond à 0,16156 d'aluminium. En appliquant cette méthode on a dans une poudre d'aluminium dans laquelle on a trouvé 5,719 d'oxyde pour 100 grammes.

— Sur la dissociation du bicarbonate de soude. Note de M. Soury.

On a soumis à la dissociation du bicarbonate de soude humecté avec une quantité déterminée d'eau. Dans l'une d'elles, par exemple, on a opéré sur le mélange suivant :

Bicarbonate de soude sec	27,54 gr.
Eau..	5,4 »

La dissociation complète de ce poids de bicarbonate en carbonate neutre aurait fourni 9,660 lit. de CO^2.

Le système chauffé à 100° a donné au début une tension de dissociation du mélange de CO^2 et de vapeur d'eau, de 1 660 millimètres de mercure environ. Puis, on a enlevé des quantités croissantes d'acide carbonique en notant à chaque fois la tension finale correspondante.

La tension de l'acide carbonique décroît au fur et à mesure que la quantité d'acide carbonique enlevée croît. Il y a cependant deux périodes de tensions fixes, l'une allant de 260 centimètres cubes à 1 760 centimètres cubes enlevés et l'autre de 2 560 centimètres cubes à 3210 centimètres cubes. Au début, le carbonate inférieur formé se dissout dans l'eau en présence ; la concentration de la solution change et par suite aussi la tension de dissociation. A un certain moment cette solution arrive à être saturée elle-même du nouveau carbonate formé, qui cristallise au contact du liquide et donne alors la quatrième phase indispensable pour l'existence des tensions fixes. Cette tension fixe se maintient ensuite constante, aux erreurs expérimentales près, malgré l'enlèvement de 1 500 centimètres cubes de gaz carbonique, puis elle recommence à diminuer de nouveau après la disparition du bicarbonate solide, par suite de sa dissolutiun complète. Il existe deux carbonates inférieurs au bicarbonate de soude connus. Le carbonate $3Na^2O \,.\, 4CO^2 \,.\, 5H^2O$ et le carbonate neutre $Na^2OCO^2H^2O$, tous les deux stables à 100°. Avec le poids de matière mis en expérience la quantité d'anhydride carbonique à enlever pour obtenir le premier de ces sels correspond à 1 830 centimètres cubes, et pour le second à 3 660 centimètres cubes. La disparition des tensions fixes a lieu entre l'enlèvement de 1 760 centimètres cubes et 1 960 centimètres cubes d'acide carbonique. C'est-à-dire, exactement pour la proposition correspondante à la transformation complète, du bicarbonate en carbonate 4/3, ce sel forme en conséquence, la seconde phase solide correspondant à l'existence des tensions fixes.

Une seconde série de tensions fixes, commençant après l'enlèvement de 2 560 centimètres cubes de gaz carbonique et correspondant vraisemblablement à la dissociation de carbonate en présence du carbonate neutre monohydraté formerait la quatrième phase du système. Cette tension diffère trop peu de la tension de vapeur de la solution saturée, pour permettre une évaluation un peu précise de la tension partielle de gaz carbonique. A 100° la tension de vapeur de la solution saturée de carbonate neutre est de 580 millimètres, celle de la solution saturée de deux carbonates doit être peu différente, de telle sorte que la tension propre de l'acide carbonique dans le mélange, n'atteindrait pas 100 millimètres. Les mêmes expériences ont été effectuées à des températures différentes, de façon à pouvoir établir les courbes de variation de ces tensions de dissociation en fonction de la température. On s'est assuré que les résultats sont bien conformées à la loi de Clapeyron-Carnot.

— Sur le poids atomique de l'argent. Note de M. Louis Dubreuil.

L'auteur répond à une objection faite par M. Leduc à propos de son calcul du poids atomique. Il démontre que M. Leduc a commis une erreur d'interprétation des valeurs indiquées. En fait toutes les déterminations du poids atomiques comportent avec elles toute une série d'erreurs, résultant de la méthode de l'expérimentateur et d'autres causes accidentelles. Le poids atomique X_1 ainsi déterminé est égal au poids atomique vrai X' plus la somme de ces erreurs $X_1 = X' + x_1 + x_2 + x_3$. Donc X_1 n'est que la valeur apparente et non la valeur réelle. Or, les nombres 1 079 939 et 160 270 auxquels a conduit le calcul du rapport $\frac{2\,Ag}{SO^4Ag^2}$ pour l'argent et l'oxygène sont simplement les poids atomiques apparents de l'argent et de l'oxygène dans le rapport $\frac{2\,Ag}{SO^4Ag^2}$ tel que Stas l'a mesuré. Enfin de la définition donnée pour le poids atomique chimique, il résulte que cette constante ne peut être mesurée que par des procédés chimiques et que, par suite, elle est actuellement indéterminée pour l'argent et l'hélium. etc. ; qui ne réagissent pas avec d'autres corps. De plus, les méthodes physiques ne pourront être considérées que comme des vérifications indirectes des procédés chimiques. C'est également la conclusion de MM. Guye et Pintza.

— Sur le poids atomique variable de l'argent. Note de M. G. Hinrichs.

Nous avons publié plus haut le travail complet de M. Hinrichs.

— Action du protochlorure de soufre sur les métalloïdes et sur les métaux. Note de M. Paul Nicolardot.

Parmi les métalloïdes, le soufre et le sélénium se dissolvent même à froid dans le chlorure de soufre : le phosphore blanc se dissout sans effervescence dans les mêmes conditions ; mais dès qu'on chauffe il y a projection et inflammation. Le phosphore rouge se dissout à froid avec effervescence. L'arsenic n'est attaqué par le chlorure de soufre que vers 50° ; au bout de quelques temps la réaction paraît s'arrêter. Au contraire, l'antimoine réagit à froid et l'attaque s'accélère d'elle-même. Elle est totale. Le carbone, le bore et le silicium ne sont pas attaqués par le chlorure de soufre.

L'action du protochlorure de soufre sur les métaux est plus curieuse encore. Les métaux alcalins, alcalino-terreux, le magnésium, le thallium, les métaux précieux, le nickel, le cobalt, le chrome, le manganèse, le tungstène, le cadmium, le bismuth, etc., restent complètement inaltérés même en chauffant à 136°, et au-dessus. L'argent, le cuivre, le zinc ne sont que légèrement attaqués, en chauffant longtemps et maintenant aussi chaud que possible. Seuls parmi les métaux l'étain, l'aluminium, le mercure et le fer sont attaqués. Le chlorure de soufre agit comme l'acide chlorhydrique et non comme le chlore.

— Action de la chaleur sur l'anhydride iodique. Note de M. Marcel Guichard.

L'anhydride iodique, porté à la température à laquelle commence sa décomposition, retient une partie de ses éléments à l'état occlus.

— Recherche sur les gaz occlus contenus dans un laiton complexe au manganèse criblé de soufflures. Note de MM. Guillemin et Delachanal.

L'échantillon de laiton sur lequel on a opéré était criblé de soufflures pesait 50 grammes et avait un volume d'environ 6 centimètres cubes. Les gaz extraits constitués par un mélange d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique occupaient un volume de 21 centimètres cubes soit 3,5 fois celui du métal examiné.

— Sur les cires des conifères. Nouveau groupe de principes immédiats naturels. Note de MM. J. Bougault et L. Bourdier.

Les conifères contiennent des cires formées d'une série de composés fusibles entre 65 et 84° C. Ces produits sont des acides, l'un de ces acides répond à la formule d'un acide oxypalmitique (p. f : 95° C.) il est désigné sous le nom d'acide *junipérique*. Un second acide répond à la formule d'un acide oxylaurique (p. f, 84°) il n'a été rencontré que dans la partie de la cire du *J. sabina* fusible à 82°. C'est l'acide *sabinique*. Il semble que chaque principe immédiat constituant ces cires possède une fonction acide libre, une fonction alcool et autant de fonctions éthers moins une qu'il y a de molécule acide alcool associées.

— Synthèse de dérivés de la camphénylone. Note de MM. Bouveault et Blanc.

Par l'action de l'amidure de sodium sur la camphénylone on obtient une amide dont la dégradation conduit à une acétone cyclique la β-isoprophylcyclopentanone. Cette dernière a été préparée par décomposition de l'anhydride β-isoprophyladipique. Par hydrogénation au moyen du sodium cette cétone fournit un alcool secondaire bouillant à 98° sous 22 millimètres et identique avec celui obtenu au moyen de l'amine dérivée de la camphénylone. Cet alcool chauffé à 100° avec l'acide bromhydrique donne la β-isopropylcyclopentane, liquide bouillant à 82° sous 16 millimètres.

— Action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde et le paraldéhyde. Préparation de l'aldéhyde crotomique. Note de M. Marcel Delépine.

Lorsqu'on agite l'aldéhyde ou mieux la paraldéhyde avec un grand excès d'acide sulfurique et après quelques minutes de contact, on dilue dans l'eau et distille, on obtient de l'aldéhyde crotonique. Le rendement est 43 % du rendement théorique. C'est donc un procédé avantageux d'obtention de l'aldéhyde crotonique.

— Action des acides sur la diiodo-α-méthylspartéine. Note de M. A. Valeur.

Lorsqu'on fait dissoudre à chaud l'iodométhylate d'isospartéine. on obtient un corps contenant 3 atomes d'iode et qui se décompose à 198° en donnant de l'iodhydrate du produit d'où l'on est parti. Ce nouveau composé triiodé régénéré sous l'action du carbonate de sodium, l'iodométhylate d'iodoisospartéine. Si l'on fait agir à chaud 135-130° en tube scellé la soude étendue, on obtient par une réaction assez singulière l'α-méthylspartéine. La formation de cette base dans ces conditions, peut être représentée par l'équation :

$$AzC^{16}H^{25}IAz(CH^3I) + 2\,NaOH = AzC^{16}H^{25}Az\,(CH^3) + 2\,NaI + O + H^2O.$$

— Fonctionnement des présures aux diverses températures. Note de M. C. Gerber.

D'après la loi de Segelcke et Storch les actions diastasiques sont régies par la loi suivante : La constance du produit de la quantité de ferment par la quantité d'action. Il y a une dérogation à cette loi dans le cas de coagulations lentes ; elle est due à la faiblesse du taux de minéralisation du lait. Dans le cas de coagulations rapides, la dérogation dans des temps légaux est pour des doses 2-4 fois plus fortes, d'autant plus grand que la température est plus élevée. Pour une même température, la dérogation est d'autant plus grande que la dose de présure est plus forte. Pour une même quantité de présure la dérogation est d'autant plus grande que la présure est plus riche en matières minérales. Les acides et les sels alcalino-terreux, ajoutés au lait, déterminent une accélération d'autant plus forte que la quantité de présure est plus considérable. Les sels des métaux alcalins ne corrigent en aucune façon la dérogation à la loi de proportionnalité inverse que ces électrolytes soient employés à des doses accélératrices ou retardatrices.

— Essais sur l'analyse moléculaire des protoplasmides. Note de MM. A. Etard et A. Vila.

Les cristalloïdes obtenus par le traitement des produits essayés au moyen de la méthode indiquée précédemment *C. R.*, 1er juin **1908**, p. 1155) sont épurés par l'alcool méthylique anhydre bouillant. Il reste un résidu blanc sucré contenant des acides amidés. L'extrait aqueux incristallisable joint au méthode de lavage est lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool méthylique anhydre. Il reste une poudre blanche. Quant à la séparation des acides on l'obtient en les traitant par du méthylate de baryle qui est une solution de baryte anhydre dans l'alcool méthylique anhydre.

— Influence des sels minéraux et en particulier du chlorure stanneux sur la fermentation. Note de M. Gimel.

Le sous-nitrate de bismuth et le protochlorure d'étain ont à doses très faibles, exercé une action très remarquable sur l'activité du *Saccharomyces*. Ce dernier surtout, ajouté aux moûts dans la proportion de $\frac{1}{10\,000}$, donne une augmentation de rendement en alcool de 4 % environ sur le témoin, alors que le sulfate de manganèse à dose dix fois plus forte, n'augmente le titre alcoolique que de 2 à 3 % par rapport au témoin. Sous l'influence du sel d'étain, le réveil des levures est plus rapide et leurs cultures obtenues dans ces conditions, conservent la même propriété pendant un certain temps pour cependant la perdre ensuite.

— Influence de la lumière sur le développements des fruits et des graines. Note de M. W. Lubimenko.

— Contribution à l'étude cytologique des Endomyces : *Saccharomycopsis capsulœris* et *Endomyces fibuliger*. Note de M. Guillermond.

— Production d'une variété nouvelle d'épinards *Spinacia obracea var polygama*. Note de M. Blaringhem.

— Sur la structure de la rétine ciliaire. Note de M. Mawas.

— Sur un Acraspède sans méduse : *Tœniolhydra Roscoffensis*. Note de M. Edgard Hérouard.

— L'apparition rythmique et les stades de passage de l'inversion expérimentale du chlorotropisme des Pagures. Note de M. Romual Minkiewicz.

— Etudes sur le cancer des souris : sur l'histophysiologie de certaines cellules du stoma coujonctif de la tumeur B. Note de MM. Cuenot et Mercier.

— Sur le traitement des tumeurs profondes par un procédé permettant de faire agir la matière radiante dans l'intimité des tissus sans altérer les téguments. Note de M. de Bourgade la Dardye.

— Sur le traitement de l'hypertension artérielle par la d'Arsonvalisation. Note de M. Lemoine.

— Etude anatomoradiographique des synoviales de l'articulation du genou et de l'articulation du coude chez une fillette de trois ans et demi. Note de M. Maxime Ménard.

L'Homme fossile de la Chapelle-aux-Saints (Corrèze). Note de M. Marcellin Boule.

Les ossements trouvés dans des fouilles pratiquées dans une grotte près de la Chapelle-aux-Saints (Corrèze) appartiennent à un individu ayant vécu à l'époque du Pleistocène moyen (Moustérien des archéologues). C'est le type le plus inférieur que l'on connaisse jusqu'à ce jour.

— Le Rhinocéros blanc, retrouvé au Soudan est la Licorne des anciens. Note de M. E.-L. Trouessart.

— Sur les *Haleciidæ Campanularadæ* et *Sertulariidæ* de la collection du Challenger. Note de M. Armand Billard.

— Sur l'apparition des mâles et d'hermaphrodites dans les pontes parthénogénétiques des Phasmes. Note de MM. Pantel et de Sinéty.

— Sur les microsismes de longue durée. Note de M. José Comas Sola.

— Les *Phoridæ* et les Leptidœ de l'ambre de la Baltique. Note de M. Fernand Meunier.

— De l'influence de la déflation sur la constitution des fonds océaniques. Note de M. J. Thoulet.

— M. E. Fleury adresse un mémoire intitulé : *Les agents médicamenteux des drainages uriques*.

— M. Albert Nodon adresse une : *Contribution à l'étude des cyclones et des tempêtes*.

Séance du 21 décembre. — Remarques sur l'équation de Fredholm. Note de M. Henri Poincaré.

— Action des lignes d'énergie électrique sur les orages à grêle. Note de M. J. Violle.

— Sur le mode d'action de l'électricité dans la parthénogénèse électrique. Note de M. Yves Delage.

D'après les expériences faites sur l'électrolyse de l'eau de mer par des courants de très faible intensité, on ne saurait conclure si c'est à l'action des décharges statiques où à l'électrolyse produite par le courant engendré par un condensateur en forme de cuvette, dans un liquide approprié au sein duquel on a placé des œufs d'oursins, que le développement parthénogénétique de ces derniers a eu lieu.

— Sur les formes endogènes de Homogregarina lacertœ. Note de MM. Laveran et Pettit.

— M. Georges Howard Darwin fait hommage à l'Académie de deux volumes de ses Sientifie papers : *Oceanic tides and Lumàr disturbance of gravity* et *Tidal friction and Cosmogony*.

— MM. Haller, Dastre et Alfred Picard sont désignés pour faire partie de l'Association internationale du Froid.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, les ouvrages suivants :

1° *Guide du Calculateur (Astronomie, Géodésie, Navigation)*, par M. J. Boccardi ;
2° *Corso di idraulica, teoretica e pratica*, par M. U. Masoni ;
3° *La Côte d'Azur russe*, par M E.-A. Martel.

— M. Edouard Bureau prie l'Académie de le compter parmi les candidats à la place vacante dans la section de botanique par suite de la nomination de M. Van Tieghem aux fonctions de secrétaire perpétuel.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon pendant le troisième semestre 1908. Note de M. J. Guillaume.

— Sur la cyclide de Lie. Note de M. A. Demoulin.

— Sur les singularités des fonctions analytiques. Note de M. Paul Dienes.

— Sur les intégrales multiformes des fonctions différentielles du premier ordre. Note de M. Pierre Boutroux.

— Sur la conditions pour que sept droites soient situées sur une surface du quatrième degré. Note de M. E. Tragnard.

— Sur la formule de Thomson $T = 2y\sqrt{CL}$, relative à la décharge d'un condensateur. Note de M. André Léauté.

— Sur le rayonnement et la température des flammes de bec Bunsen. Note de M. E. Bauer.

Les flammes de gaz d'éclairage ont un pouvoir émissif et absorbant considérable pour les rayons restants après plusieurs réflexions successives sur des surfaces polies de fluorine. Une flamme de 5 centimètres de long absorbe 18 % des rayons émis par une lampe Nernst. Cette absorption et l'émission correspondante sont dues à la vapeur d'eau. L'absorption de la flamme pour le groupe des rayons restants est sélective. D'après la loi de Kirchhoff le rapport des pouvoirs émissifs et absorbant d'une flamme pour des rayons de longueur d'onde donnée est égal au pouvoir émissif d'un corps noir dont la température est égale à celle de la flamme, à condition que le phénomène soit purement thermique. Cette dernière hypothèse semble très vraisemblable dans le cas des rayons restants, car la vapeur d'eau possède la même bande d'absorption à la température ordinaire et en l'absence de toute réaction chimique.

— Surtension et viscosité. Note de M. Ch. Marie.

Quand on étudie la décomposition de l'eau acidulée en employant comme cathodes des métaux différents, on constate que la différence de potentiel nécessaire pour que l'hydrogène apparaisse à l'état de bulles varie avec le métal. Si l'on compare les valeurs obtenues en prenant pour base la différence de potentiel cathode-solution et comme point de comparaison sa valeur pour le platine recouvert de noir de platine, on obtient une série de nombres croissants qui représentent la surtension cathodique de chaque métal. La viscosité du liquide où prennent naissance les bulles gazeuses joue-t-elle un rôle. L'expérience démontre que : 1° en employant des cathodes de platine, de nickel, de plomb, la différence de potentiel croît quand on remplace l'acide employé par une solution de même concentration, même contenant environ 1 % de gomme ou de gélatine ; 2° cette augmentation est d'autant plus élevée que le métal cathodique a lui-même une plus forte surtension ; à peine sensible pour le platine platiné, plus forte pour le nickel, cette surtension « artificielle » a son maximum pour le plomb.

— Sur la synthèse de l'ammoniaque dans la tourbe. Note de M. H. Woltereck.

L'expérience montre qu'il y a accumulation d'azote dans le résidu qui surpasse considérablement la quantité % de la tourbe employée. Ce pourcentage d'azote augmente assez considérablement au-dessus des % dans la tourbe, après 4 heures de traitement par le procédé indiqué dans les *Comptes Rendus*, t. CXLV, p. 125. Après un traitement de 5 heures, les % d'azote sont, au contraire, diminués, dans plusieurs expériences, jusqu'à la moitié de la quantité originelle.

— Inconvénients du bichromate de potasse employé comme conservateur pour laits destinés à l'analyse. Note de M. A. Monvoisin.

M. Grelot (*J. Ph. et Chim.*, **1907**) a montré que l'addition de bichromate au lait ne permettait pas de doser l'acidité des échantillons, ni de mesurer leur point cryoscopique et leur indice de réfraction ; cet auteur a indiqué, en outre, que la formation d'un corps à fonction aldéhydique dans les laits bichromatés pouvait faire croire à tort à la présence du formol. Cependant jusqu'à présent personne n'a encore signalé que cette addition empêche de reconnaître, par la méthode imposée aux laboratoires agréés, si le lait a été chauffé où s'il a été additionné d'eau oxygénée. En effet la réaction à la paraphénylène-diamine ne peut s'employer lorsqu'on a à examiner des laits bichromatés, le bichromate intervenant seul pour produire l'oxydation de la paraphénylène-diamine et la coloration bleue ; le lait cru et le lait cuit renfermant 1 ‰ de bichromate fournit avec la paraphénylène-diamine une réaction aussi intense que le lait cru avec ou sans eau oxygénée.

— Contribution à l'étude des matières humiques de l'ouate de tourbe. Note de MM. L. Roger et Vulquin.

Les phénomènes du tourbage ont eu pour résultat d'accumuler l'azote et le carbone dans les produits de destruction des végétaux. On ne trouve plus les matières humiques ni pentosanes, ni hexosanes. Les fonctions alcooliques des celluloses, semblent subsister ainsi que le prouvent la formation d'un composé acétylé et celle d'un composé analogue au thiocarbonate de cellulose. Divers constituants des lignocelluloses sont encore mis en évidence ; un noyau aromatique en C^6 et un constituant secondaire acétyl (CH^3CO). Le caractère décomposé non saturé de ces dernières, fixant les halogènes, subsiste également. D'autre part une fonction nouvelle apparaît ; la matière humique de la tourbe possède des propriétés nettement acides.

— De l'influence réciproque des phénomènes respiratoires et du comportement chez certains actinies. Note de M. Henri Piéron.

— Sur le développement et les affinités du *Sorosphæra Veronicæ-Schröter.* Note de MM. Maire et Tison.

— De la carpocyphose (anatomie normale et pathologique de l'articulation radio-cubitale inférieure). Note de M. R. Robinson.

— Découverte d'un squelette humain moustérien à la Chapelle-aux-Saints (Corrèze). Note de MM. A. et J. Bouyssonie et L. Bardon.

Il résulte de cette note que l'homme de la Bouffia (grotte) de la Chapelle-aux-Saints est incontestablement de l'époque moustérienne. Il a été intentionnellement enseveli. On peut vraisemblablement croire, que la Bouffia était, non un lieu d'habitation, mais un tombeau où se sont donnés d'assez nombreux repos funéraires. Cette découverte, s'ajoutant à celle plus récente de M. Hauser, au Moustier même, donne de précieuses indications sur la race humaine qui habitait notre région du centre-sud-ouest à l'époque moustérienne.

— Anatomie des organes appendiculaires de l'appareil reproducteur femelle des Blattes (*Periplaneta orientalis* L.). Note de M. L. Bordas.

— Recherches expérimentales sur les mutations évolutives de certains crustacés de la famille des Atyidès. Note de M. Edmond Bordage.

— Limite supérieure de la proportion d'Encéphale par rapport au poids du corps chez les oiseaux. Note de M. Louis Lapicque.

— Sur la *Syllis vivipara* et le problème de la sexualité. Note de M. Aug. Michel.

— Filtrage des rayons X par l'aluminium. Note de M. H. Guilleminot.

— Sur les nappes de charriage du Salzkammergut (environ d'Ischl et d'Aussee). Note de M. Emile Haug.

— Sur le régime hydrographique et climatérique algériens depuis l'époque oligocène. Note de M. J. Savornin.

Pendant l'époque aquitanienne, une grande partie du sol Algéro-Constantinois était occupé jusqu'assez près du littoral actuel par des bassins fermés comme les chotts et les sebkahs actuels. Ces bassins étaient séparés non seulement par des montagnes plus ou moins continues, mais encore par des traînées alluviales ou des *seuils* couverts d'atterrissements, à la manière des bassins fermés actuels. La grande épaisseur des dépôts torrentiels, en tête des bassins fluviatiles correspondant à ces cuvettes, n'est conciliable qu'avec un *climat subdésertique*, à longues périodes de sécheresse, mais de courte durée. L'invasion marine *miocène* a pu changer ce double régime. Mais on en trouve la trace évidente à l'époque *pliocène*, qui a vu de nouveaux bassins fermés presque sur les mêmes emplacements que ceux de l'oligocène. Enfin, cette disposition hydrographique aurait persisté sans modification notable, jusqu'à l'heure actuelle, si, à la faveur de la période humide qui a caractérisé une partie des temps *pléistocènes*, les fleuves méditerranéens n'avaient capté quelques-uns des bassins fermés par le haut Chéliff, le haut Isser, le Bou Sellan et le Rhummel.

— Sur le substratum de la nappe de charriage du Péloponèse. Note de M. Ph. Négris.

— Sur la prétendue source sous-marine du Port-Miou (Bouches-du-Rhône). Note de M. E.-A. Martel.

En 1725, le comte de Marsigli signalait dans la calanque de Port-Miou, près de Cassis (Bouches-du-Rhône), l'existence d'une puissante source sous-marine, débouche d'un fleuve souterrain venant de très loin (*Histoire physique de la mer*, Amsterdam, in-folio, p. 13). Depuis plus de deux cents ans cette indication est reproduite et amplifiée par les plus savants auteurs. Or, cette soi-disant source n'a dû fonctionner à l'état sous-marin qu'au début d'une transgression marine qui a ramené le niveau présent et maintenant *elle n'existe plus.*

— Sur la variation des climats. Note de M. Henryk Arctowski.

— Perturbations sismiques du 12 et du 18 décembre 1908. Note de M. Alfred Angot.

— Sur les courants telluriques entre stations d'altitude différentes. Note de M. Bernard Brunkes.

— MM. Chevassus et Isidore Bay adressent un mémoire : *Sur une nouvelle éprouvette destinée à l'analyse complète des mélanges gazeux.*

Sont présentés comme candidats à la place laissée vacante dans la section de Physique, par suite du décès de M. E. Mascart.

En première ligne : M. Villard. En seconde ligne : MM. Ed. Branly, Pellat, Perot, etc. Il nous semble que M. E. Branly aurait bien pu être présenté en première ligne C'est la seconde fois que la section de physique semble vouloir éliminer un savant que la télégraphie sans fil a rendu justement célèbre.

Commission des monuments préhistoriques : MM. Boulhard, *président*, Ph. van Tieghem, Armand Gautier, Ed. Perrier, Zeiller, Lacroix, Douvillé, Alfred Picard, prince Roland Bonaparte.

Séance du 28 décembre. — M. le Président adresse les félicitations de l'Académie à M. Lippmann qui a obtenu le prix Nobel pour la Physique.

— Les laves des dernières éruptions de volcans (Iles Eoliennes). Note de M. A. Lacroix.

— Sur quelques propriétés du bacille tuberculeux cultivé sur la bile. Note de M. H. Calmette et C. Guérin.

Le bacille tuberculeux bovin, cultivé sur la bile de bœuf, acquiert des propriétés spéciales. Il est facilement absorbable à travers la paroi du tube digestif et, lorsqu'il pénètre en quantité suffisante par cette voie, il peut créer des lésions à calcification rapide, telles qu'on n'en obtient jamais expérimentalement avec les cultures en milieux ordinaires glycérinés. Injecté par voie intraveineuse aux Bovidés, il produit une maladie générale fébrile, sans formation de tuberculose évoluant comme une *hypho-bacillose.* Indiquons que la tuberculose d'origine humaine pousse très difficilement sur la bile de bœuf et que la tuberculose aviaire n'y pousse pas, mais en retour ces deux tuberculoses se cultivent très bien la première sur la bile humaine et la seconde sur la bile d'oiseau.

— M. P. Duhem correspondant de l'Institut fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : Σωζειν τα φαινομενα Essai sur la notion de théorie physique de Platon à Galilée.

M. P. Duhem relégué et maintenu en Province par la haine de feu Marcelin Berthelot, donnerait, s'il était enfin appelé à Paris, un peu de lustre à la Sorbonne qui en a besoin.

A propos de feu Marcelin Berthelot nous engageons nos lecteurs au courant de la question à lire le discours de M. Francis Charmes à l'Académie française. Ils passeront un bon moment. L'habitude d'écrire des romans, ou de plaider à volonté le vrai et le faux comme Raymond Poincaré, ou de faire des pièces ratées comme Jules Lemaître, a amené ces trois hautes compétences *scientifiques* à nous présenter leur grand homme à son entrée et à sa sortie de l'Académie française comme un aigle planant sur tout le XIXe siècle.

C'est ainsi qu'il avait découvert les corps gras bien avant Chevreul qui n'y avait rien compris et leur synthèse avant Pelouze et Gélis, la synthèse de l'alcool avant Hennell [1], celle de l'acétylène avant Wöhler, l'antipyrine avant Knorr, la poudre sans fumée avant Vieille, la mélinite avant Turpin, la thermochimie avant Favre et J. Thomsen, la fixation de l'azote par les plantes avant tout le monde (voir Naudin) [2]. Enfin ses découvertes dans la Synthèse furent telles (voir A. Naquet) [3] que l'Académie de Stokholm voulut à toutes forces lui donner le prix Nobel à l'époque du Jubilé de son cinquantenaire de son entrée chez Menier comme chimiste-conseil, aux appointements de 4 000 francs, origine de la fortune-liquide du célèbre touche-toujours. Seulement l'un des membres ayant fait observer que Marcelin Berthelot refuserait avec horreur les 200 000 francs du prix, ce qui rendrait la situation inextricable, on attribua le prix à Emile Fischer qui n'avait pas les mêmes scrupules.

Et voilà pourquoi Marcelin Berthelot est mort sans avoir eu le prix Nobel. — Il est fâcheux que ses panégyristes littéraires n'aient pas complété leurs études scolaires par la connaissance de l'*Art de vérifier les dates*. Ils auraient vu que leur grand homme a fait ses immenses découvertes dans les publications des camarades dont les uns étaient morts et dont les autres ne se sont pas gênés pour faire entendre leurs protestations et leurs réclamations de priorité. Et c'est pour cela qu'il n'a pas eu le prix Nobel — ce qui est un fait — et que l'illustre chimiste A. W. Hofmann correspondant de l'Institut qui écrivit les biographies de J.-B. Dumas, de Ad. Würtz, etc., s'est toujours refusé, quoique sollicité, à écrire celle de feu Marcelin Berthelot [5]. Il devra se contenter de celles de J. Lemaître, Raymond Poincaré, Francis Charmes. C'est peu pour relever un scientifique qui n'a pu avoir le prix Nobel de chimie.

— M. Villard est élu membre de la section de physique, en remplacement de feu M. E. Mascart, par 34 suffrages. M. Branly n'en obtient que 18, alors qu'il aurait dû être nommé bien avant MM. Bouty et Villard. L'inventeur de la télégraphie sans fil s'en consolera facilement en se souvenant comme feu J. Bertrand, secrétaire perpétuel, le rappelait il y a quelques années, avec embarras, que Poinsot, l'homme officiel, fut autrefois nommé contre Cauchy !

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : *The norwegion Aurora Polaris Expedition*, 1902-1903, vol. I : *On the cause of magnetu stoms and the origene of terrestrial magnetism by kr. Birkeland. First section.*

— M. Liniger adresse de Grenoble la dépêche suivante : « Sismographe Faculté des sciences, enregistre une secousse le 28 décembre 4 heures, 33 minutes, 46 secondes matin ».

— *Au sujet de la distribution des aphélies des petites planètes.* Note de M. Emile Borel.

— Sur l'emploi d'écrans colorés et de plaques orthochromatiques pour l'observation photographique des étoiles fixes. Note de M. Œsten Berygstrand.

— Principe du vol à voile. Note de M. Thouveny.

L'oiseau parcourt, dans un vol vertical, avec un vent debout, une trajectoire à pente moins descendante ou plus ascendante que celle de la vitesse du vent prise en sens inverse. L'oiseau parcourt, dans un plan vertical, avec vent arrière, une trajectoire à pente plus descendante ou moins ascendante que celle du vent. Par vent horizontal, l'oiseau parcourt, dans un plan horizontal, un arc présentant sa convexité vers la région d'où souffle le vent.

— Mode spécial de ballon, par M. Radiot.

Ce ballon est constitué par un type mixte qui comporte un ballon ordinaire allongé et un grand plan sustentateur entre le ballon et la nacelle.

— Sur le problème des efforts dans la théorie de l'élasticité. Note de M. A. Korn.

— Sur le pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur de fluorure de calcium et de la vapeur d'hypoazotide au voisinage de leurs bandes d'absorption. Note de M. A. Dufour.

La vapeur de fluorure de calcium dans le champ magnétique, possède un pouvoir rotatoire magnétique positif en dehors et au voisinage des doublets de toutes les composantes de la bande D'' ($\lambda = 6064,5$) rotation pouvant atteindre 40° à 50° au centre des doublets. Pour les bandes D ($\lambda = 6037$) et D' ($\lambda = 6050,8$) les rotations trouvées sont respectivement de signe contraire aux précédentes et légèrement plus faibles.

— Sur la loi de l'optimum des phosphorescences cathodiques des systèmes binaires. Note de M. J. Urbain.

Dans tout système phosphorescent binaire dont on fait varier les teneurs relatives au phosphorogène et en diluant, on constate : 1° Que chaque bande de phosphorescence passe par un optimum ; 2° que les optima des différentes bandes ne coïncident pas nécessairement, bien qu'ils correspondent toujours à des proportions relativement faibles du phosphorogène.

— Sur la résistance électrique des métaux alcalins, du gallium et du tellure. Note de MM. A. Guntz et W. Broniewski.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, **1904**, p. 5. — (2) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 297. — (3) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 91-93. — (4) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 536. — (5) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 297.

— Sur la réduction du chlorure d'uranyle. Note de M. Œchsner de Coninck.

La réduction facile du chlorure d'uranyle, au rouge naissant par l'hydrogène pouvait donner une méthode de détermination du poids atomique du chlore. Or, l'expérience démontre que les résultats obtenus ne sont pas assez concordants. Le chlorure d'uranyle à la tendance à se décomposer en chlore et sous-chlorure et la vapeur d'eau atmosphérique réagit surtout sur lui en donnant de l'acide chlorhydrique et du trioxyde uranique.

— Préparations d'éthers sels de la série cyclique. Note de M. Béhal.

On peut obtenir des éthers sels de la série cyclique en faisant réagir un acide organique sur un dérivé halogéné de cette série. On peut admettre que l'hydrogène de l'oxhydrile acide s'élimine avec l'halogène de la molécule halogénée ; il se fait un éther sel et un acide halogène, ou le composé halogéné cyclique perd de l'acide halogéné en donnant un résidu arylique qui fixe l'acide organique. L'expérience montre que c'est la première hypothèse qui est la vraie. En outre, certains sels halogénés des métaux accélèrent la réaction, tels sont ceux du fer surtout et d'autres la retardent tels sont ceux de magnésium, de méthol, de cadmium, de mercure, de chrome, de calcium, de baryum, de strontium.

— Préparation et propriétés de la gluco-heptile β. Note de M. Philippe.

En réduisant par l'amalgame de sodium la lactone β et en poussant assez loin cette réduction on obtient un alcool heptavalent nouveau la glucoheptite β $C^7H^{16}O^7$. Ce corps cristallise en petites tablettes rectangulaires, il se dissout dans l'eau froide ; il est presque insoluble dans l'alcool froid et sa solubilité dans l'alcool bouillant est de 2 $^0/_0$. Il fond au bloc Maquenne à 130°-131°. Il est très faiblement lévogyre en solution aqueuse $[\alpha]_D = 48'$ (env.) il devient lévogyre d'une quantité à peu égale par addition de borax à la solution. Son éther acétique à l'aspect résineux il fond vers 50° ; l'éther benzoïque fond à 182°. Le pouvoir rotatoire de l'éther acétique est $[\alpha]_D = +\ 34°,8$ en solution alcoolique à la température de + 13°.

— Sur le facies des cristaux naturels. Note de Paul Gaubert.

— Sur les débuts du développement de la plante vivace comparée à ceux de la plante annuelle. Note de M. G. André.

— Sur la présence de l'urée chez quelques champignons supérieurs. Note de MM. Goris et Mascré.

Certains champignons ont fourni de l'urée, mais sans aller jusqu'à affirmer l'existence normale de l'urée, on doit du moins admettre que dans certains cas on peut l'isoler de ces végétaux. Ce produit provient il du jeu des phénomènes de nutrition chez les champignons vivants, ou se forme-t-il pendant la dessiccation ? C'est ce qu'il s'agit d'établir.

— Sur une nouvelle peroxydase artificielle. Note de M. E. de Stœcklin.

La nouvelle peroxydase artificielle en question n'est que du tannate de fer obtenu en dissolvant dans l'eau poids égaux de tanin, à l'éther et de sulfate ferrique. Ce corps forme avec le peroxyde d'hydrogène un système de peroxydase hyperoxyde au moyen duquel on a pu transformer l'alcool éthylique en aldéhyde correspondant.

— Sur le pigment vert de la bile. Note de M. Piettre.

La formation du pigment vert aux dépens de la bibirubine n'est pas essentiellement fonction de la présence d'oxygène ; elle a lieu dans des conditions expérimentales variées.

— Rôles physiologique des glandes arborescentes annexées à l'appareil générateur femelle des Blattes (Periplaneta orientalis L). Note de M. Bordas.

— Définition stratigraphique de l'étage sicilien. Note de M. Maurice Gignoux.

— M. René Arnoux adresse une note intitulée : *Force et puissance de propulsion des hélices aériennes.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 novembre 1908.

1. *Théorie de la teinture.* — M. Pelet, professeur à Lausanne, adresse au secrétaire un résumé de ses découvertes et de ses recherches dans le domaine de la teinture. M. Scheurer annonce au Comité que M. Pelet serait très probablement disposé à venir lui exposer lui-même l'ensemble de ses travaux.

Une démarche sera faite dans ce but auprès de M. Pelet.

2. *Enlevages colorés sur rose de paranitroorthoanisidine.* Pli cacheté N° 1443, du 15 janvier 1904. — M. Kurz imprime sur rose de paranitroorthoanisidine des enlevages à l'hyraldite A (Cassella), additionnée de :

Auramine O	+ tannin.
Bleu métylène N	

On vaporise deux fois deux minutes. On passe en émétique.

L'examen de ce pli est remis à M. Ch. Zundel.

3, 4, 5. *Rouge de paranitroorthoanisidine.* Plis cachetés N°s 1748 et 1749, du 11 juillet 1907 et N° 1752, du 16 juillet 1907, de MM. Ch. Dziewonski, Pluzanski et Kopec. — L'auteur diazote la paranitrorthoanisidine et l'introduit à froid dans une solution de soude caustique à 21° Bé. Il obtient un précipité cristallin qui n'est plus susceptible de copulation avec le β-naphtol en milieu alcalin. On imprime ce précipité mélangé à du β-naphtolate de soude et passe en acide, ou bien on vaporise en présence d'oxalate d'ammoniaque (méthode de M. C. Favre).

Dans son pli cacheté du 16 juillet 1907, l'auteur recommande pour préserver la couleur de l'action de l'acide carbonique de l'air de l'additionner de ZnO ou $Al(OH)^3$ (aluminate de soude). On peut, en outre, préparer le tissu en acétate d'alumine.

Le zinc donne un rouge bleuâtre, l'alumine un rouge jaunâtre.

Dans le pli cacheté N° 1752, du 16 juillet 1907, l'auteur insiste sur l'efficacité de la présence d'aluminate de soude dans la couleur.

Enlevage rouge de paranitroorthoanisidine sur indigo. — Plis cachetés des 7 octobre 1907 et 14 avril 1908, N°s 1770 et 1831, de MM. Ch. Dziewonski et J. Stephan. — On foularde le tissu teint en indigo, en acide borique. On imprime une couleur composée de β-naphtol, soude caustique, sulforicinate de soude, nitrosamine R, bichromate de soude neutralisé à la soude et gomme du Sénégal.

Vaporiser 2 à 6 minutes, passer en cuve oxalique et sulfurique.

Réserve rouge de paranitroorthoanisidine sous noir d'aniline. — Le pli cacheté de M. Ch. Dziewonski, N° 1763, du 16 août 1907, renferme les recettes des fabrications suivantes :

Rouge enlevage sur indigo ;

Rouge réserve sous soubassement noir d'aniline, et une théorie sur les phénomènes observés par l'auteur.

Les plis de M. Dziewonski sont renvoyés à l'examen de MM. Cam. Favre et Battegay.

6. *Colorants immédiats et colorants basiques.* — Reproduction de toutes les nuances au moyen d'un mélange de trois couleurs choisies spécialement dans chacune de ces deux classes de colorants. Pli cacheté N° 1867, de M. Karl Mayer, du 19 octobre 1908. Ce travail fait suite à celui qui a été déposé en pli cacheté à la Société industrielle, le 5 juin 1908, dont l'examen a été confié à M. Bloch et qui a été déposé aux archives. (Voir proc.-verb. du Comité de chimie, séance du 7 octobre 1908.)

Dans ce nouveau pli, l'auteur a reproduit les nuances des colorants suivants :

Benzopurpurine-4 B, Erika-GN, Congo orange-G, Chrysophénine-G, Benzopurpurine-10 B, Vert de naphtylamine-G, Violet diamine-N, Violet rouge diamine, Bleu de naphtamine, Bleu pur diamine au moyen de mélanges des éléments qui suivent : Rhodamine-6 B, Auramine-OE, Bleu méthylène-BB.

Conformément au vote du Comité, cette étude sera déposée aux archives et jointe à celle qui l'a précédée.

7. *Demande de prix. Devise « Color ».* — Le Comité de chimie a prié l'auteur de joindre à sa demande de prix les échantillons indispensables pour juger de la valeur de sa découverte.

L'auteur n'étant pas dans la possibilité de remplir cette condition, demande le dépôt de son travail comme pli cacheté à la Société industrielle.

Dans l'impossibilité de se rendre à ce désir pour la raison qu'une lettre ouverte, dont le Comité a pris connaissance, ne saurait être déposée comme pli cacheté, le dépôt du travail aux archives est voté.

8. *Sel d'antimoine pour remplacer l'émétique.* Pli cacheté Finckh, Silber et Mayer, N° 583, du 3 juin 1889. — Le rapporteur, M. E. Nœlting, a fait de ce pli cacheté un extrait résumé et conclut à l'impression de ce résumé et de son rapport.

Séance du 2 décembre 1908.

1. *Colorants sulfines et colorants demandant une réduction sur fibre pour assurer leur fixation. Addition de β-naphtol dans ces couleurs.* Pli cacheté N° 1767, du 16 septembre 1907, par MM. R. Aubert et L. Goubyrin. — Les auteurs obtiennent, par l'addition de β-naphtol dans les couleurs d'impression des colorants au soufre et des colorants qu'ou fixe au moyen d'un réducteur en présence d'un alcali, un rendement beaucoup plus considérable et des couleurs plus brillantes, à en juger par les échantillons qui accompagnent ce travail.

M. Kopp est chargé de l'examen de ce pli.

2. *Théorie nouvelle de la teinture.* — Le comité remercie M. Pelet de l'intéressant exposé qu'il a fait de ses théories et demande l'insertion de sa conférence au Bulletin.

3. *Analyse spectroscopique des matières colorantes.* — La Société industrielle a contribué à la publication de cet ouvrage et remercie M. Jaroslav Formánek des exemplaires qu'il lui a dédiés.

Séance du 6 janvier 1909.

1. Le comité de chimie a tenu à s'associer à la manifestation de sympathique reconnaissance organisée par les élèves de l'Ecole de chimie de Mulhouse pour célébrer le 25e anniversaire de professorat de M. E. Wild dans un banquet qui réunissait, le 19 décembre, les élèves, les collègues et les amis de M. Wild et où M. Binder a parlé au nom du Comité de chimie et de la Société industrielle.

2. *Colorants sulfines et colorants demandant une réduction sur fibre pour assurer leur fixation. Addition de β-naphtol dans ces couleurs.* Pli cacheté n° 1864 du 30 septembre 1908. — Les auteurs, continuant leur recherche sont arrivés à réduire l'alcalinité de leur couleur primitive. Ils indiquent leur dernière recette et joignent à leur envoi un échantillon de carbone immédiat B mélangé à de l'immedialindogène, fixés par leur procédé et d'un très bon rendement.

L'examen de ce pli est renvoyé, comme celui du précédent, à M. Knapp, à Lœrrach.

3. *Colorants au triphénylméthane. Matière première nouvelle pour leur préparation.* Pli cacheté Jean Walter, n° 747, du 10 octobre 1893. Rapport de M. E. Nœlting. — Le rapporteur demande la publication de son rapport au Bulletin et le dépôt aux archives du pli de M. Walter, trop long pour être lu intégralement.

4. *Fixation des colorants « Janus » sur coton au mogen du sulfocyanate de potassium. Formation de laques se fixant soit à l'albumine soit avec acétate de chrome + acétate de magnésium.* Pli cacheté

n° 1021 du 28 mars 1898, de M. J. Kœnigsberg. — Le procédé consiste à plaquer en colorants « Janus », sécher, passer en sulfocyanate de K, 10 grammes par litre. Les laques que l'on obtient en précipitant une dissolution d'un colorant « Janus » par le sulfocyanate de K peuvent être imprimées à l'albumine. On arrive aussi à les fixer à l'acétate de chrome additionné d'acétate de magnésium. Ce procédé confère à ces matières colorantes un surcroît de solidité au savon et à la lumière.

M. Demant est chargé de l'examen de ce pli.

5. *Enlevage rouge de rosophénine sur noir d'aniline.* Pli cacheté n° 1018 du 11 mars 1898, de M. Ed. Steiner. — On imprime sur noir non développé une couleur composée de : rosophénine, soude caustique et aluminate de soude. Vaporiser 2 minutes, fixer en gaz ammoniac, vaporiser 3/4 d'heure, chromer, savonner.

M. Ch. Zundel est chargé de l'examen de ce pli.

6. *Gros-bleu indigo réserve sous rouge de paranitraniline.* Pli cacheté n° 1035 du 23 juin 1908, de M. N. Syhra. — Ce procédé consiste à plaquer le tissu en β-naphtol, à l'imprimer avec une couleur renfermant de l'indigo, de la soude, du glucose et de l'alcool métylique Ici l'auteur indique un passage d'une demi à trois quarts de minute par un appareil à fixer. Il est plus que probable qu'il s'agit d'un vaporisage. Après cette opération on passe en diazo pour développer le rouge. Un échantillon se trouve joint au texte.

M. Antoine Lipp est chargé de l'examen de ce pli.

7. *Enlevage rouge de nitrosamine sur bleu indigo cuvé.* — La réclamation de M Justin-Mueller est renvoyée à l'examen de M. Camille Favre.

8. *Matières grasses. Sur une réaction des (—) en présence d'acide sulfurique et de glucose.* — L'auteur, M. Ernest Schlumberger, a constaté que cette réaction colorée est due à la formation de furfurol. En effet elle se produit en dehors de la présence du glucose lorsqu'on mélange par exemple à de l'huile d'olive de l'acide sulfurique et du furfurol. La combinaison colorée qui se forme peut être considérée comme résultant de la dissolution d'une molécule d'un acide, auquel l'auteur propose de donner le nom d'acide furfuroléique, dans plus de deux molécules d'acide sulfoléique.

Le comité vote l'impression de cet intéressant travail.

9 *Air liquide, oxygène, azote*, par M. G. Claude. — M. Eug. Wild rend compte de l'examen qu'il a fait de cet ouvrage dans la note suivante, dont le comité vote l'impression au procès-verbal.

Ce livre est une suite et en même temps une amplification du volume que l'auteur a fait paraître il y a cinq ans. Dans un « style à lui, imaginé, mais clair et précis », comme le fait très justement remarquer M. d'Arsonval, M. G. Claude donne tout d'abord un intéressant aperçu historique des différentes tentatives de la liquéfaction des gaz. Ensuite, il attaque plus spécialement la liquéfaction de l'air et dans une étude très serrée il compare les deux systèmes principaux : celui de Linde et Hampson obtenant l'abaissement de température par la détente sans travail extérieur, c'est-à-dire par l'effet Joule-Thomson et le système Claude qui demande cet abaissement à la fois au travail interne et extérieur et qui réalise la production d'air liquide avec des pressions initiales bien plus faibles et un meilleur rendement en énergie.

La dernière partie de cet intéressant ouvrage est consacrée à la production d'oxygène et d'azote pratiquement purs ; encore ici nous avons deux systèmes : Linde liquéfie l'air complètement et le soumet ensuite à la distillation fractionnée. Claude utilise la liquéfaction anticipée de l'oxygène et sa rectification par un ingénieux système de retour en arrière.

L'auteur sait rendre attrayantes même les questions les plus ardues de son sujet, il conquiert la sympathie de ses lecteurs par l'humour avec lequel il raconte ses déboires et on assiste avec un réel plaisir à son succès final.

10. *Ammoniac synthétique.* — M. Bronnert présente au comité, avec de beaux échantillons, le résultat d'études qu'il a faites en commun avec M. Serpek sur l'azoture d'aluminium et met en relief les avantages qu'offre ce corps pour la préparation de l'ammoniac synthétique.

Le comité remercie M. Bronnert de cette intéressante communication, dont l'impression au Bulletin est votée.

11. *Hydrate de chlore préparé par électrolyse à basse température.* Pli cacheté J. M. Bickel et Cie, n° 1032. du 25 mai 1898. — M. Wyss présente sur ce pli le rapport suivant :

Messieurs,

« La préparation de l'hydrate de chlore par électrolyse d'un chlorure à basse température, signalée par M. Bickel dans son pli, évidente *a priori*, n'a pas été publiée avant 1898. On rencontre pour la première fois dans la bibliographie ce fait mentionné une année plus tard par M. Fœrster (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 6, page 15), qui l'avait appliqué pour des recherches dans un autre ordre d'idées.

« Le procédé de M. Bickel n'offre d'ailleurs pas d'intérêt pour l'industrie, parce que l'appareillage est plus compliqué que celui qui est nécessaire pour la fabrication du chlore gazeux. La dépense d'énergie est aussi plus considérable, soit parce que la conductibilité de la solution est moindre, soit à cause de la dépense en sus à faire pour maintenir la température en dessous de zéro.

« Cependant l'hypochlorite obtenu au moyen de l'hydrate de chlore électrolytique peut donner lieu à la production de la solution en usage dans le commerce, ce qu'il n'est pas possible d'obtenir d'après l'interprétation de M. Dubosc ; sa manière de faire diffère du contenu du pli Bickel qui se rapporte à une méthode avec diaphragme.

« Je vous propose, Messieurs, de déposer ce pli aux archives. »

Le comité approuve les conclusions du rapporteur.

12. *Renouvellement du bureau.* — Les membres sortants sont réélus à l'unanimité : M. Albert Scheurer, secrétaire, MM. Emilio Nœlting et Ferd, Oswald, secrétaires adjoints.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 807 **MARS** **Année 1909**

SUR LA FERMENTATION D'ACIDES AMIDÉS

Par **M. Jean Effront.**

Dans un travail précédent (1), nous avons établi que les acides amidés, en présence de levure de bière, se transforment en acides gras volatils et en ammoniaque.

Cette fermentation ammoniacale s'opère dans un milieu fortement alcalin ; la levure qui la provoque subit une autophagie très profonde.

Les produits qui se retrouvent dans le liquide fermenté proviennent à la fois des acides amidés et des substances protoplasmiques de la levure ; celle-ci fournit aussi des acides et de l'ammoniaque.

Dans le présent travail nous étudierons le mécanisme chimique de la fermentation des acides amidés.

Nous nous sommes heurtés, dans cette étude, à des difficultés nombreuses (2), qui rendent forcément les résultats incomplets. Cependant, ceux-ci ne sont pas sans intérêt, en ce qu'ils donnent un aperçu général assez exact de la fermentation ammoniacale, produite dans des conditions données.

CHAPITRE PREMIER

SUR LA MÉTHODE D'ANALYSE DES PRODUITS DE LA FERMENTATION AMMONIACALE

Pour étudier les produits de fermentation des acides amidés, nous avons suivi la méthode suivante :

Dans un ballon muni d'un tube de dégagement, on introduit 20 grammes d'acides amidés, 800 centimètres cubes d'eau, 60 centimètres cubes de soude normale et 80 grammes de levure pressée.

On fait communiquer le tube de dégagement avec un petit laveur contenant de l'acide sulfurique normal. La fermentation est conduite à 40° pendant 6 à 10 jours.

La fermentation terminée, on refroidit le liquide et on laisse la levure restante se reposer ; on soutire le liquide clair ; on filtre le résidu qui est composé de levure.

Le liquide sortant du filtre réuni au liquide décanté est amené au volume d'un litre.

Dans le précipité restant sur le filtre, on détermine l'azote ; dans le liquide filtré on détermine 1° l'azote total et 2° l'azote ammoniacal, celui-ci à l'aide de magnésie.

(1) Sur l'utilisation d'azote des résidus de distillerie, *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 429.

(2) Voici les plus importantes de ces difficultés :

1° La quantité des acides volatils produits pendant la fermentation est toujours supérieure à la quantité d'acides amidés employés ; l'excédent, qui provient de la levure, diffère d'une expérience à l'autre, en employant la même quantité de levure ;

2° Pour diverses raisons, nous avons dû employer pour nos expériences des levures industrielles. Dans notre milieu alcalin, ces levures amènent le développement de bactéries, lesquelles, tout en sécrétant des enzymes, produisent une combustion partielle des acides formés, ce qui change, par conséquent, la composition des produits formés pendant la fermentation ;

3° Les méthodes existant pour l'analyse quantitative des acides gras fournissant des résultats très peu certains, nous avons dû recourir à une méthode comportant de longues manipulations et demandant, pour chaque analyse, des quantités assez considérables de substance.

Le titrage du contenu du flacon laveur fournit les données sur l'entraînement de l'ammoniaque pendant la fermentation. La levure employée est une aéro-levure provenant d'une fabrique de levure pressée. Avant l'emploi, elle subit cinq lavages successifs à l'eau distillée ; sortant de presse après le lavage, la levure accuse une teneur en azote de 1,67 %.

Pour l'analyse quantitative d'acides volatils, voici comment on procède :

Le liquide, débarrassé d'ammoniaque, est distillé en présence d'acide phosphorique, jusqu'à épuisement complet d'acides volatils. Le distillat, après la neutralisation, est évaporé à sec.

Le sel obtenu est décomposé par l'acide sulfurique et repris par l'éther. Après l'évaporation de ce dernier, l'acide est distillé une fois, puis soumis à la rectification à l'aide du tube de Glinsky. On prélève, pendant la rectification, 4 fractions : A, B, C, D.

Dans chaque fraction on détermine la composition d'acides d'après la méthode Duclaux [1].

Pour obtenir la composition moyenne des 4 fractions, on prend en considération le poids de chaque fraction, et sa teneur en acide. La teneur en acide de chaque fraction est établie par la quantité de soude normale employée pour neutraliser un poids déterminé d'acides dont on connaît le poids moléculaire moyen.

Exemple : La méthode de Duclaux indique un mélange d'acides correspondant à une molécule d'acide acétique et une d'acide propionique. Le poids moléculaire de cet acide sera :

$$\frac{60 + 74}{2} = 67.$$

Un centimètre cube de soude normale neutralise 67 milligrammes de cet acide :

Poids d'acides	S : N par neutralisation	Teneur réelle en acides
1,34	10 centimètres cubes	50
1,34	20 »	100

Pour vérifier la méthode employée, on a soumis un mélange d'acide acétique, propionique et valérianique à une distillation fractionnée.

On a prélevé 4 fractions et on a analysé l'acide dans chaque fraction séparément. Les résultats obtenus ont été assez satisfaisants ; la différence entre la composition réelle et celle trouvée par l'analyse ne dépassant pas 3 % pour aucun des acides employés.

Pour réduire, dans nos essais, l'erreur provenant de la perte d'acides dans la distillation et la rectification on a mis en fermentation, pour chaque essai, 5 litres de liquide, qui ont fourni chaque fois une quantité assez notable d'acide. Les essais ont été faits avec asparagine, glycocolle, bétaïne, acide glutamique et caséine.

Les 5 séries ont été mises en route en même temps, et avec les mêmes levures. La fermentation a été arrêtée aussitôt que l'azote ammoniacal n'augmentait plus sensiblement dans le liquide.

Les essais préliminaires ont démontré qu'en arrêtant la fermentation à temps, on arrive à éviter en grande partie la dégradation des acides formés.

Dans les chapitres suivants, nous indiquerons les résultats obtenus dans les 5 séries d'essais et nous terminerons par un tableau comparatif de ces résultats.

CHAPITRE II

LA FERMENTATION DE L'ASPARAGINE

20 grammes d'asparagine sont dissous dans 800 centimètres cubes d'eau ; on y ajoute 80 grammes de levure et 60 centimètres cubes de soude normale.

On abandonne le mélange à 40° ; après 6 jours, on ne constate plus de production d'ammoniaque. On filtre alors et on amène le liquide au volume d'un litre.

Voici le résumé de l'analyse du liquide :

1. Densité	1,0104	
2. Rotation	1 degré Wentzke Soleil	
3. Alcalinité	11,3 c. c. SN % liquide	
4. Azote d'après Kjeldahl	4 458 milligrammes par litre	
5. Azote restant dans la levure	210 »	»
6. Azote ammoniacal	4 004 »	»
7. Azote » dégagé pendant la fermentation	311 »	»
8. Azote total du liquide filtré	4 769 »	»
9. Acides volatils provenant d'un litre	238,7 c. c. SN	

(1) Duclaux. — *Traité de microbiologie*, t. III, p. 386.

Sur 1300 milligrammes d'azote contenus dans la levure au début de l'expérience, il en reste 210 seulement après 6 jours.

La levure est en grande partie dissoute et la partie restant sur le filtre a pu être évaluée à environ 5 grammes de levure humide.

En additionnant l'azote ammoniacal (7) dégagé pendant la fermentation à l'azote du liquide d'après Kjeldahl (4), on obtient le chiffre correspondant à la rubrique (8), azote total du liquide filtré. — Sur 4769 milligrammes d'azote total, on en retrouve 4315 sous forme d'azote ammoniacal.

La fermentation ammoniacale, après 6 jours, est très avancée, l'asparagine est complètement fermentée et l'excédent d'ammoniaque provient de l'azote de la levure.

L'analyse de l'ammoniaque, d'après la méthode de François [1], a démontré qu'il ne se forme pas d'amines volatiles pendant la fermentation.

Pour isoler les acides volatils, on a distillé le liquide, fermenté et débarrassé d'ammoniaque, en présence d'acide phosphorique La distillation est conduite de la manière suivante :

Après que 9/10 du liquide ont passé, on ajoute à ce qui reste 2 volumes d'eau, et on distille les 9/10 de ce nouveau liquide ; cette opération se répète jusqu'au moment où il ne passe plus d'acide.

L'acide distillé est transformé en sel de soude, décomposé par l'acide sulfurique, repris par l'éther distillé et ensuite rectifié :

Fractions	Température d'ébullition	Liquide distillé %	Fractions	Température d'ébullition	Liquide distillé %
A	105-110°	21 %	C	131-140°	30 %
B	111-130°	41 »	D	141-165°	8 »

Dans chacune des 4 fractions on a déterminé l'acide par la méthode de Duclaux.

Marche de la distillation fractionnée (fraction A : 105 à 110°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	33,0	33,0	10,03	8,89
20 »	32,9	65,9	20,03	17,76
30 »	31,3	97,2	29,54	26,19
40 »	31,0	128,2	38,96	34,55
50 »	50,3	178,5	54,25	48,11
60 »	31,2	209,7	63,73	56,52
70 »	29,3	239,0	72,64	64,42
80 »	29,6	268,6	81,64	72,39
90 »	29,2	297,8	90,51	80,26
100 »	31,2	329,0	100,00	88,67
Total	329,0	—	—	—
Résidu	42,0	—	—	—
Total général	371,0	371,0	—	100

La recherche d'acide formique dans la fraction A a donné des résultats négatifs ; — les données obtenues par la distillation fractionnée correspondent à un mélange de 9 molécules d'acide propionique et 4 molécules d'acide acétique.

L'acide est, par conséquent, un mélange de 26,4 acide acétique et 73,6 acide propionique.

Le poids moléculaire de la fraction A sera :

$$\frac{(74 \times 9) + (4 \times 60)}{13} = 69,6.$$

(1) Maurice François. — Sur la recherche et le dosage de l'ammoniaque, *Comptes Rendus*, **1907**, t. CXLIV, p. 857.

L'analyse de la fraction A a démontré que pour la neutralisation de 1 901 milligrammes de substance, il faut employer 19,3 c. c. de soude normale.

Cette quantité de soude correspond à 1 343 milligrammes d'un acide avec un poids moléculaire de 69,6.

100 parties de la fraction A contiennent 70,06 d'acides.

MARCHE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE (fraction B : 110 à 130°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	33,3	33,3	11,06	10,06
20 »	32,5	65,8	21,86	19,88
30 »	31,0	96,8	32,16	29,25
40 »	30,9	127,7	42,43	38,59
50 »	29,3	157,0	52,17	47,44
60 »	29,0	186,0	61,81	56,20
70 »	28,5	204 5	71,28	64,82
80 »	28,2	242,7	80,65	73,34
90 »	28,2	270,9	90,02	81,86
100 »	30,0	300,9	100,00	90,92
Total	300.9	—	—	—
Résidu	30,0	—	—	—
Total général	330,90	330,90	—	100

La fraction B ne contient pas d'acide formique ; les résultats obtenus se rapportent à un mélange moléculaire de 26 acide propionique et 10 acide acétique.

La composition de l'acide est donc la suivante :

23,8 acide acétique et 76,2 acide propionique °/₀.

Le poids moléculaire de la fraction B est de 70,1.

1 334 milligrammes de substance ont été neutralisés par 17,3 c. c. soude normale.

Cette quantité de soude correspond à 1 204 milligrammes d'acide à un poids moléculaire de 70,1.

100 parties de la fraction B contiennent 90,28 d'acide.

MARCHE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE (fraction C : 131 à 140°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	38,8	38,8	12,18	11,07
20 »	37,5	76,3	23,96	21,77
30 »	35,4	111,7	35,08	31,87
40 »	34,0	145,7	45,75	41,57
50 »	32,1	177,8	55,85	50,74
60 »	30,8	208,6	65,51	59,53
70 »	28,8	237,4	74,56	67,74
80 »	28,1	265 5	83,38	75,76
90 »	26,9	292.4	91,83	83,44
100 »	26,0	318,4	100,00	90,86
Total	318,4	—	—	—
Résidu	32,0	—	—	—
Total général	350,4	—	350,4	100

La courbe de la fraction C correspond à 10 molécules d'acide propionique et 1 d'acide acétique.

Le mélange est composé de 7,6 acide acétique et 93,3 acide propionique °/₀.

Le poids moléculaire moyen est de 72,72.

1 323 milligrammes de substance dans la fraction C demandent 18,25 c. c. de soude normale pour être neutralisés.

La fraction C est composée d'acide à 100 °/₀.

Marche de la distillation fractionnée (fraction D : 141 à 165°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	43,5	43,5	15,67	15,05
20 »	39,8	83,3	30,01	28,82
30 »	35,6	118,9	42,84	41,14
40 »	32,2	151,1	54,45	52,28
50 »	28,7	179,8	64,79	62,21
60 »	25,1	204,9	73,83	70,89
70 »	22,2	227,1	81,83	78,58
80 »	19,5	246,6	88,86	85,32
90 »	16,7	263,3	94,88	91,10
100 »	14,2	277,5	100,00	96,02
Total	277,5	—	—	—
Résidu	11,5	—	—	—
Total général	289,0	—	289	100

La fraction D ne contient pas d'acide acétique ; elle est composée d'un mélange moléculaire de 16 acide butyrique et 9 acide propionique.

La fraction D est donc un mélange de 32,1 acide propionique et 69,9 acide butyrique. Le poids moléculaire moyen est de 83,06.

1 225 milligrammes d'acides sont neutralisés par 15,1 de soude normale.

La quantité de soude employée correspond à 1 250 milligrammes acide.

La fraction D est composée d'acide pur, sans eau.

Dans le tableau qui suit est résumée l'analyse des 4 fractions :

Fractions	1 Quantité de liquide distillé	2 Teneur en acides pour %	3 Quantité acides distillés	4 Quantité acide distillé pour % acide total	5 Composition de la fraction %			6 Acide contenu par fraction		
					acide acétique	propionique	butyrique	acétique	propionique	butyrique
	grammes		grammes	grammes				grammes	grammes	grammes
A	21	70,06	14,8	16,5	26,4	73,6	—	4,35	12,14	—
B	41	90,28	37,0	41,2	23,8	76,2	—	9,8	31,39	—
C	30	100,00	30,0	33,4	7,6	92,3	—	2,53	30,82	—
D	8	100,00	8,0	8,9	—	32,1	67,9	—	2,85	6,04
	100	—	89,8	100,0	—	—	—	16,68	77,20	6,04

La fraction A contient 21 % du liquide distillé (1).

Comme le distillat ne contient que 70,06 % d'acide (2), il se fait donc qu'en réalité cette fraction ne contient que 14,8 gr. d'acide (3) au lieu de 21. 100 grammes de liquide distillé se composent de 89,8 gr. acides et de 10,2 gr. eau.

Sur 100 grammes d'acides passés à la distillation, on n'en retrouve que 16,5 dans la fraction A, avec une teneur de 26,4 % en acide acétique (5), quantité correspondant à 4,35 gr. (6).

Dans la balance de la rubrique (6) on retrouve ainsi la composition complète des acides distillés dans les 4 fractions.

L'acide formé dans la fermentation avec l'asparagine contient : 16,68 % acide acétique, 77,2 % acide propionique et 6,04 % acide butyrique.

Le poids moléculaire moyen des 4 fractions est 72,03.

1 litre de liquide a fourni une quantité d'acides volatils correspondant à 238,7 c. c. soude normale ; cette quantité de soude correspond à son tour à 17,19 gr. d'acides.

Par 20 grammes d'asparagine et 80 grammes de levure humide on a obtenu :

$$\frac{(17,19 \times 77,2)}{100} = 13,200 \text{ gr. d'acide propionique.}$$

CHAPITRE III

FERMENTATION DE GLYCOCOLLE

80 grammes de levure pressée sont dilués dans 800 centimètres cubes d'eau contenant 60 centimètres cubes de soude normale et 20 grammes de glycocolle. La fermentation se fait en 10 jours, à la température de 40°.

Le liquide fermenté est amené, après filtration, au volume d'un litre.

La marche de la fermentation ammoniacale se trouve résumée dans le tableau suivant :

	Azote total milligr. par litre	Azote ammoniacal milligr. par litre	Azote de levure milligr. dans un litre liquide	Acides volatils (SN)
Au début	5 220	80	—	2 c. c. par litre
Après 2 jours	—	620	—	—
» 4 »	—	1 130	—	—
» 8 »	—	2 750	410	60 cent. cubes
» 9 »	—	3 200	215	—
» 10 »	5 200	4 610	30	380 cent. cubes
» 11 »	—	4 635	—	—

L'azote ammoniacal augmente rapidement entre le 8e et le 10e jour ; arrivée à ce point, la formation d'ammoniaque est presque arrêtée, quoique le liquide ne contienne que 4610 milligrammes d'azote ammoniacal sur 5200 d'azote total. La solubilisation de l'azote de la levure marche probablement avec l'accroissement de l'ammoniaque. Après 10 jours, il ne reste, dans les cellules de levure, que 30 milligrammes d'azote.

La rubrique « acides volatils » nous montre que le liquide dépourvu presque complètement d'acide au début en contient, après 10 jours de fermentation, une quantité correspondant à 380 centimètres cubes de soude normale.

Pour étudier la composition de l'acide volatil, on a distillé 5 litres de moût fermenté, en présence d'acide phosphorique. L'acide obtenu a été transformé en sel de soude, décomposé par l'acide sulfurique et repris par l'éther.

A la rectification, on a séparé 4 fractions :

Fractions	Point d'ébullition	Liquide distillé
A	102-103°	41,3 °/0
B	104-109°	45,5 »
C	110-120°	3,0 »
D	121-153°	10,2 »
		100,0 °/0

MARCHE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE (fraction A : 100 à 103°)

Liquide distillé	Résultats correspondant au tableau de Duclaux, N° 2	Liquide distillé	Résultats correspondant au tableau de Duclaux, N° 2
10 centimètres cubes	8,3	60 centimètres cubes	52,4
20 »	16,3	70 »	63,7
30 »	25,6	80 »	75,0
40 »	34,8	90 »	84,6
50 »	43,0	100 »	100,0

Dans la fraction A on ne trouve pas d'acide formique. Les chiffres obtenus correspondent à un mélange moléculaire de : 5 acide acétique et 1 acide propionique. La composition de l'acide est :

80,2 acide acétique et 19,8 acide propionique %. — Le poids moléculaire moyen de la fraction est 62,33.

2 100 milligrammes d'acide ont été neutralisés par 20,2 c. c. de soude normale auxquels correspondent 1 260 milligrammes d'acide d'un poids moléculaire de 62,33.

Dans 100 parties de la fraction A il y a 60 parties d'acides.

Marche de la distillation fractionnée (fraction B : 104 à 109°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	34,5	34,5	10,31	8,55
20 »	32,0	66,5	19,88	16,48
30 »	31,7	98,2	29,35	24,33
40 »	30,0	128,7	38,47	31,89
50 »	32,5	160,2	47,89	39,70
60 »	32,5	192,7	57,60	47,75
70 »	32,8	225,5	67,41	55,88
80 »	34,0	259,5	77,57	64,31
90 »	35,0	294,5	88,04	72,98
100 »	40,0	334,5	100,00	82,89
Total	334,5	—	—	—
Résidu	69,0	—	—	—
Total général	403,5	—	—	100

La fraction B correspond à un mélange moléculaire de 15 parties acide propionique et 21 parties acide acétique. Dans 100 parties du liquide il y a 46,8 p. d'acide propionique et 53,2 p. d'acide acétique.

Le poids moléculaire de la fraction B est de 65,83 p. Pour 1 924 miligrammes de substance on a employé 20,17 c. c. de soude normale à la neutralisation. Ce chiffre correspond à 1 328 milligrammes d'acide d'un poids moléculaire de 65,83 p.

100 parties de la fraction B contiennent 69,02 p. d'acide.

Marche de la distillation fractionnée (fraction C : 110 à 120°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	26,5	26,5	10,34	8,73
20 »	26,2	52,7	20,56	17,37
30 »	25,2	77,9	30,39	25,68
40 »	24,4	102,3	39,91	33,72
50 »	24,5	126,8	49,47	41,80
60 »	23,7	150,5	58,71	49,61
70 »	24,1	174,6	68,12	57,56
80 »	25,2	199,8	77,95	65,87
90 »	26,8	226,6	88,41	74,71
100 »	29,7	256,3	100,00	84,50
Total	256,3	—	—	—
Résidu	47,0	—	—	—
Total général	303,3	303,3	—	100

La composition de la fraction C correspond à un mélange de 22 molécules d'acide propionique et 20 d'acide acétique. Le poids moléculaire moyen est de 67,33 p.

Le mélange correspond à 57,6 % acide propionique et 42,4 p. acide acétique.

Pour neutraliser 1 171 milligrammes de substance on a employé 15,7 c. c. de soude normale.

La fraction C contient 90,26 % d'acide.

MARCHE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE (fraction D : 121-153°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	42,8	42,8	13,91	12,38
20 »	38,4	81,2	26,40	23,49
30 »	34,9	116,1	37,74	33,59
40 »	31,4	147,5	47,95	42,67
50 »	29,3	176,8	57,47	51,15
60 »	26,9	203,7	66,22	58,94
70 »	26,0	229,7	74,67	66,46
80 »	25,2	254,9	82,86	74,75
90 »	25,8	280,7	91,25	81,22
100 »	26,9	307,6	100,00	89,00
Total	307,6	—	—	—
Résidu	38,0	—	—	—
Total général	345,6	345,6	—	100

La courbe obtenue correspond à 19 molécules acide butyrique et 26 parties acide acétique. La composition de l'acide °/₀ est : 51,8 p. acide butyrique et 48,2 p. acide acétique. Le poids moléculaire moyen est 71,8 p.

1 275 milligrammes sont neutralisés par 17,9 c. c. de soude normale. La fraction ne contient pas d'eau.

Les résultats obtenus dans les quatre fractions se trouvent résumés dans le tableau suivant :

Fractions	1 Liquide distillé	2 Teneur en acides pour °/₀	3 Quantité acides distillés	4 Quantité acides distillé pour °/₀ acide total	5 Composition de la fraction °/₀			6 Acide contenu par fraction		
					acide acétique	propionique	butyrique	acétique	propionique	butyrique
	grammes		grammes	grammes				grammes	grammes	grammes
A	41,3	60,00	24,78	35,87	80,2	19,8	—	28,77	7,10	—
B	45,5	69,02	31,40	45,45	53,2	46,8	—	24,18	21,77	—
C	3,0	90,26	2,70	3,90	42,4	57,6	—	1,65	2,24	—
D	10,2	100,00	10,20	14,75	48,2	—	51,8	7,10	—	7,64
	100,0	—	69,08	99,97	—	—	—	61,70	30,61	7,64

L'acide formé dans la fermentation du glycocolle est composé de :

Acide acétique .... 61,70 °/₀
Acide propionique .... 30,61 »
Acide butyrique .... 7,64 »

Le poids moléculaire moyen des quatre fractions est 65,4 p. La quantité d'acides volatils obtenus par litre de liquide correspond à 238,7 c. c. de soude normale. Ce dernier chiffre correspond lui-même à 24,8 gr. d'acide d'un poids moléculaire de 65,4. Par la fermentation de 20 grammes de glycocolle, on a obtenu 24,8 gr. d'acide volatil contenant 61,70 °/₀ d'acide acétique.

CHAPITRE IV

FERMENTATION DE LA BÉTAÏNE

L'expérience avec la bétaïne a été conduite dans les mêmes conditions que les essais avec l'asparagine et le glycocolle.

La fermentation est arrêtée après huit jours. Au cours de la fermentation on a prélevé des échantillons à différentes reprises. Les chiffres obtenus se rapportent à une solution de 2 °/₀ de bétaïne :

Echantillons	Azote total milligr. par litre	Azote ammoniacal milligr. par litre	Azote de triméthylamine milligr. par litre	Azote ammoniacal et amines	Acides volatils SN (cent. cubes)
Au début	3 750	—	—	—	10
Après 2 jours	—	200	1 100	1 300	—
» 4 »	—	300	1 900	2 200	163
» 5 »	—	700	2 100	2 800	—
» 6 »	—	1 100	2 200	3 300	—
» 8 »	3 640	1 300	2 250	3 550	260

La rubrique azote ammoniacal et amines représente l'azote distillé en présence de magnésie. Il a été déterminé par la méthode de François. Les amines, débarrassées d'ammoniaque, ont été transformées en chlorure. L'analyse des sels a démontré qu'on se trouve en présence de triméthylamine : le produit ne contient ni mono, ni bi méthylamine. Dans l'essai précédent, avec les acides amidés, il n'y avait pas trace d'amines dans l'ammoniaque ; la triméthylamine formée dans l'expérience présentée est donc due à la fermentation de la bétaïne. La présence d'ammoniaque s'explique par la décomposition de la substance protoplasmique de la levure.

La marche parallèle de la formation de l'ammoniaque et de la triméthylamine dans les différentes phases de la fermentation nous montre que, au début, l'action s'exerce surtout sur la bétaïne et que ce n'est que lorsque celle-ci a presque totalement disparu, que la substance protoplasmique de la levure fournit le maximum d'ammoniaque.

La rubrique acide volatil indique que l'acide, provenant d'un litre de liquide fermenté, correspond à 260 centimètres cubes de SN.

Les acides volatils recueillis ont fourni à la rectification les chiffres suivants :

Fractions	Point d'ébullition	Composition moyenne des quatre fractions		
		acétique	propionique	butyrique
A	108-110°	—	—	—
B	111-120°	—	—	—
C	121-135°	64,3	25,6	10,1
D	138-158°	—	—	—

Le poids moléculaire moyen de l'acide obtenu par la fermentation de bétaïne est de 65,3.

Par litre de liquide (20 grammes bétaïne) on a obtenu : (260 × 65,3) 16,96 gr. d'acide volatil d'une teneur en acide acétique de 64,3 %.

CHAPITRE V

FERMENTATION DE L'ACIDE GLUTAMIQUE

20 grammes d'acide glutamique, 800 centimètres cubes d'eau, 60 centimètres cubes de soude normale, 80 grammes levure. La fermentation prend 6 jours.

Résumé de la marche de la fermentation ammoniacale

Durée de fermentation	Azote total milligr. par litre	Azote ammoniacal milligr. par litre	Azote de levure milligr. par litre
Au début	3 310	210	—
Après 1 jour	—	650	—
» 3 »	—	1 100	—
» 5 »	—	2 010	—
» 6 »	3 047	2 810	230

Pour l'analyse on a dilué le liquide de manière qu'un litre corresponde à 20 grammes d'acide glutamique.

Au début, l'analyse est faite sur le liquide non filtré. Dans l'essai suivant la levure est débarrassée de liquide par filtration. La marche de la fermentation ammoniacale est très active entre le 3e et le 5e jour. Après 6 jours sur 3 047 milligrammes d'azote contenus dans le liquide, on en retrouve 2 810 sous forme d'ammoniaque.

L'analyse du produit distillé avec la magnésie a démontré l'absence complète d'amines.

Les acides volatils, après la rectification, ont fourni les facteurs suivants :

Fractions	Température d'ébullition	Composition moyenne des quatre fractions		
		acide acétique	propionique	butyrique
A	108-110°	—	—	—
B	110-140°	—	—	—
C	142-150°	14,1	19,2	66,7
D	151-167°	—	—	—

Le poids moléculaire de l'acide obtenu est de 80. Un litre de liquide a fourni une quantité d'acide volatil correspondant à 255 centimètres cubes de soude normale.

Pour 20 grammes d'acide glutamique, il se forme 20,4 acides volatils avec une teneur de 66,7 °/₀ en acide butyrique.

CHAPITRE VI

FERMENTATION DE LA CASÉINE

20 grammes de caséine pure de Hamarstenn sont dissous dans la soude. On amène à 800 centimètres cubes et on ajoute 80 grammes de levure. La fermentation dure 10 jours. Au cours de cette fermentation, on a prélevé des échantillons et on a déterminé l'ammoniaque formé. Les chiffres du tableau qui suit se rapportent au liquide filtré et amené à 1 litre ; l'azote seul du début a été déterminé dans le liquide non filtré :

Durée de fermentation	Azote total milligr. par litre	Azote ammoniacal milligr. par litre	Durée de fermentation	Azote total milligr. par litre	Azote ammoniacal milligr. par litre
Au début	4 410	270	Après 5 jours	—	1 835
Après 1 jour	—	360	» 6 »	—	2 470
» 2 »	—	580	» 7 »	—	3 100
» 3 »	—	940	» 8 »	4 379	3 420
» 4 »	—	1 360			

Dans le liquide fermenté on trouve 131 milligrammes d'azote d'albumose (précipité par le sulfate de zinc) et 3 774 milligrammes d'azote précipitable par l'acide phosphotungstique. Sur 4 379 milligrammes d'azote total, 3 420 se retrouvent sous forme d'azote ammoniacal. Il n'y a pas d'amines. Par litre de liquide fermenté on a constaté une quantité d'acides volatils correspondant à 283 centimètres cubes de soude normale.

L'acide obtenu par la décomposition ensel de soude n'est point complètement soluble dans l'eau. En mélangeant avec 5 volumes d'eau, 20 °/₀ de l'acide surnagent, le reste est dissous. La partie insoluble (I) a été soutirée ; le liquide restant a ensuite été traité par l'éther et a fourni la seconde partie des acides (S). Les deux parties ont été analysées séparément. La fraction I passe à la distillation entre 160 et 175°.

MARCHE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE (fraction J : 160-175°)

Liquide distillé	Eau de chaux employée en cent. cubes	Eau de chaux employée en cent. cubes	Résultats correspondant aux tableaux de Duclaux	
			Numéro 2	Numéro 1
10 centimètres cubes	26,8	26,8	21,05	20,195
20 »	22,2	49,0	38,05	36,92
30 »	19,4	68,4	53,07	51,54
40 »	15,3	83,7	65,08	63,07
50 »	12,3	96,0	75,04	72,34
60 »	10,6	106,0	83,03	79,88
70 »	7.6	113,6	89,03	85,60
80 »	6,0	119,6	94,00	90,12
90 »	4,7	124,3	97,00	93,67
100 »	3,0	127,3	100,00	95,93
Total	127,3	—	—	—
Résidu	5,4	—	—	—
Total général	132,7	—	—	—

La courbe obtenue correspond à un mélange moléculaire de 42 parties acide butyrique et 13 parties acide valérianique. L acide est composé de 73,6 °/₀ acide butyrique et 26,4 acide valérianique. Le poids moléculaire de la fraction est 91,41. On a vérifié le poids obtenu en neutralisant un poids déterminé de substance.

Pour neutraliser 0,849 gr. de substance, on a employé 8,65 c. c. de soude normale.

Le poids moléculaire diffère sensiblement : il est de 98,15 au lieu de 91,41. Etant donné que l'acide est desséché et distillé à de très hautes températures, on ne peut admettre que ce soit la présence d'eau qui abaisse ainsi le titre des acides ; c'est pourquoi la courbe obtenue ne peut être considérée comme rigoureusement exacte et ne nous sert que comme point d'appréciation.

La partie d'acide soluble dans l'eau (fraction S) a fourni à la distillation les 5 fractions suivantes :

Fractions	Température d'ébullition	Poids moléculaire de la fraction	Fractions	Température d'ébullition	Poids moléculaire de la fraction
A	85-110°	120	D	150-160°	71
B	110-130°	72	E	160-210°	92
C	130-150°	71			

L'analyse de ces fractions par la méthode de distillation fractionnée n'a pas donné de résultat appréciable.

Chaque fraction est composée au moins de trois acides et dans ces conditions la courbe obtenue ne correspond pas au mélange connu.

L'analyse quantitative des acides provenant de la fermentation de la caséine a démontré la présence des acides suivants: formique-acétique-propionique-butyrique-valérianique et phénylacétique.

Pour apprécier la composition de ce mélange, nous avons eu recours à la méthode d'éthérification, un mélange d'éther S se fractionnant plus aisément qu'un mélange d'acide S. Les fractions obtenues se composent d'un seul éther ou de deux éthers voisins ; à l'aide de la saponification on aboutit enfin à un mélange d'acides que l'on peut déterminer par la méthode Duclaux.

Pour l'éthérification, nous avons employé 90 grammes d'acide provenant de la fermentation de la caséine. L'acide a été transformé en sel de sodium, puis introduit dans un ballon muni de réfrigérant à reflux avec 100 grammes d'alcool et 100 grammes d'acide sulfurique à 60 Bé. On a chauffé pendant 7 heures au bain-marie. On a chassé ensuite l'éther formé, par distillation au bain-marie d'abord, par un courant d'air surchauffé ensuite. L'éther obtenu a été lavé avec une solution de carbonate de sodium. De l'eau de lavage ainsi que de l'eau de condensation obtenue pendant la distillation on a séparé les acides qu'on a analysés d'après Duclaux.

L'éther dissous dans l'eau a été saponifié et ensuite soumis à la distillation fractionnée.

Voici le résultat des analyses :

90 grammes d'acide ont donné 88 grammes d'éther brut ; ce qui fait, après la dessiccation et la rectification, 80,7 gr.

Fraction	Ebullition	Quantité distillé (grammes)	Acide correspondant à éther distillé		Acide restant dans le liquide		Acide non transformé	
1	53- 68°	4,12	Acide formique	1,26	—		—	
2	75- 82°	13,77						
3	83- 94°	14,5	» acétique	15,6	Acide acétique	6,5	—	
4	95-104°	18,35	» propionique	18,5	» propionique	4,0	—	
5	105-117°	7,15	» butyrique	5,4	—		Acide butyrique	3
6	120-136°	20,1	» valérianique	18,4	—		» valérianique	9
7	137-170°	2,71						
		80,70		59,16				

100 grammes d'acide soumis à l'éthérification donnent :

Désignation de l'acide	Poids des fractionnements		Teneur $^0/_0$ des fractions	
Acide formique	1,386	89,686	1,545	99,965
» acétique	24,300		27,09	
» propionique	24,700		27,54	
» butyrique	9,200		10,25	
» valérianique	30,100		33,54	

La rubrique teneur $^0/_0$ des fractions donne la composition de l'acide obtenu par la fermentation de la caséine.

La perte constatée par l'analyse provient en grande partie de la dessiccation et de la rectification d'éther. On a, en outre, à la distillation un résidu qui ne distille plus qu'à 200°.

Les acides obtenus par la fermentation de la caséine diffèrent très sensiblement de ceux que nous avons recueillis avec les acides amidés Dans la décomposition de ces derniers on ne trouve ni acide formique, ni acide valérianique ; avec la caséine on obtient en outre de faibles quantités d'acides à un point d'ébullition dépassant 200°.

En présence des résultats obtenus, nous avons fait une série d'essais avec des albumines et fibrines. Nous avons constaté que la composition des acides varie très sensiblement avec la matière albuminoïde employée. Ces essais nous ont convaincu que la fermentation ammoniacale des matières albuminoïdes doit fournir des données très précieuses sur leur structure ; mais il est indispensable pour mener à bien cette étude d'avoir une méthode d'analyse des acides volatils plus expéditive et plus exacte que celle dont nous nous servons.

C'est vers ce but que sont dirigées mes recherches.

CONCLUSIONS

1° Dans la fermentation de glycocolle, asparagine et acide glutamique, en présence de levure de bière, la totalité d'azote se transforme en ammoniaque. La fermentation de bétaïne fournit de la triméthylamine ;

2° L'ammoniaque et la triméthylamine formées par la fermentation sont combinées aux acides volatils. La quantité d'acides formés pendant la fermentation des acides amidés en présence de levure de bière est toujours supérieure à la quantité théorique, l'excédent provient de la substance protoplasmique de la levure qui fournit aussi dans la fermentation des quantités massives d'acides gras volatils ;

3° La composition des acides volatils formés pendant la fermentation varie très sensiblement pour chacun des acides amidés employés ; pour le glycocolle et la bétaïne, c'est l'acide acétique qui domine ; la fermentation de l'asparagine fournit surtout l'acide propionique et les quantités massives d'acide butyrique apparaissent dans la fermentation de l'acide glutamique.

Ces différences sont résumées dans ce tableau :

Composition des acides

Acide amidé employé	Poids moléculaire moyen	Acide acétique %	Acide propionique %	Acide butyrique %
Glycocolle	65,4	**61,7**	30,61	7,64
Bétaïne	65,3	**64,3**	25,6	10,1
Asparagine	72,03	16,68	**77,2**	6,04
Acide glutinamique	80,0	14,1	19,2	**66,7**

La fraction prédominante des acides fournis par la fermentation des acides amidés se rapproche sensiblement de la quanlité théorique.

Acide amidé employé	Acide acétique		Acide propionique		Acide butyrique	
	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
100 parties de glycocolle	80,0	76,5	—	—	—	—
100 » de bétaïne	51,2	54,3	—	—	—	—
100 » d'asparagine	—	—	49,32	66,0	—	—
100 » d'acide glutinamique	—	—	—	—	59,8	68,0

La fermentation des acides amidés est toujours accompagnée de dégagements d'hydrogène qui doivent être attribués à la décomposition de l'eau et à la fixation d'oxygène sur certains produits d'autophagie de la levure. La transformation des acides amidés en sels ammoniacaux se fait pour les acides amidés ne contenant qu'un seul groupement de carboxyle par fixation d'hydrogène :

$$\begin{array}{c} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array} + H^2 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO^2AzH^4 \end{array}$$

Glycocolle. Acétate d'ammonium.

Pour les acides possédant deux groupements carboxyles, la fixation de l'hydrogène est suivie d'une dégradation moléculaire avec formation d'acide carbonique.

$$\begin{array}{c} CH \,.\, AzH^2CO^2H \\ | \\ CH^2 \,.\, CO^2H \end{array} + H^2 = CH^3 \,.\, CH^2 \,.\, CO^2AzH^4 + CO^2$$

Acide aspartique. Propionate d'ammonium.

La fermentation des matières albuminoïdes fournit, comme celle des acides amidés, des acides volatils.

La nature des acides formés pendant la fermentation ammoniacale varie très sensiblement suivant la matière albuminoïde employée.

Laboratoire de l'Institut des Fermentations de l'Université Nouvelle, Bruxelles.

ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES PLASTIQUES ARTIFICIELLES

Par M. **Francis J.-G. Beltzer**

(*Suite*) (1)

DÉRIVÉS PLASTIQUES DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES

Introduction

La dénomination *matières albuminoïdes*, engendre immédiatement l'idée de *matières colloïdales.* Quoiqu'on ait observé la cristallisation de quelques albumines : *Hématocristalline; Hémoglobine; combinaison cristallisée de caséine; cristaux cubiques de protéine*... etc. ; on peut dire que la forme générale prédominante de ces matières, est presque toujours *colloïdale.*

On sait que l'état colloïdal est une propriété générale de la matière et on sait également qu'il existe une série ininterrompue de composés colloïdaux qui sont constitués en majeure partie par de *l'eau d'hydratation.*

Depuis le *protoplasma* (albuminoïde primordial), qui contient 99 % d'eau, et seulement 1 % de matières solides, jusqu'aux *masses cornées*, on pourrait dresser une échelle continue des divers états d'hydratation de ces colloïdes. C'est d'ailleurs une propriété générale des colloïdaux, de pouvoir absorber l'eau en quantité indéfinie.

Si on envisage tous les composés chimiques existant dans la nature, on pourrait, *à ce point de vue*, les ranger en deux divisions : *Les cristalloïdes et les colloïdes.*

Les cristalloïdes sont le plus souvent des composés définis, obéissant aux lois stoechiométriques et à la loi de la constance de la composition.

Les colloïdes, au contraire, n'obéissent pas à ces lois; ils ont une composition très variable.

De nombreuses études physico-chimiques ont été entreprises sur les cristalloïdes et les colloïdes; il est à souhaiter que l'extension de ces études à celle des albuminoïdes, apporte une contribution importante à cette chimie spéciale.

D'après *V. Kourilof* (J. R., XXXVIII, 820-850, **1906**), il y aurait *un enchaînement chimique continu*, permettant de passer sans transition, par une série de variations, depuis la matière primordiale jusqu'à la matière la plus complexe (*Plasma ou colloïdal de la matière vivante*).

Cette hypothèse prévoit le passage de l'état cristalloïde à l'état colloïde, par de petites variations dans la concentration des substances réagissantes.

P.-I. Veimarn (J. R., XXXVIII, 263, **1906**) a obtenu, à l'état colloïdal, un grand nombre de substances, par double décomposition entre deux solutions. Il a montré, par de nombreuses expériences, que les produits de double décomposition ont une tendance d'autant plus grande à prendre l'état colloïdal, que les solutions réagissantes sont plus concentrées.

Cette propriété est générale à tous les corps, aussi bien aux sels métalliques qu'aux composés organiques.

On sait que les métaux et les minéraux divers ont pu être obtenus à l'état colloïdal et que certaines matières albuminoïdes assimilent des oxydes métalliques colloïdaux. Depuis les *bactéries* (*albuminoïdes organisés*), jusqu'aux produits de décomposition des *protamines* (*albuminoïdes simples*), la molécule albumine peut assimiler, par absorption, des corps et des éléments colloïdaux métalliques (2).

On voit, par ces exemples, que cette molécule est très compliquée et que la recherche de ses constituants doit être laborieuse (3).

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES

Constitution

Au point de vue chimique, il est convenu de dénommer *albuminoïdes* certains composés contenant de l'azote et donnant, par *hydrolyse*, des HEXONES OU DES BASES HEXONIQUES.

Lorsqu'on hydrolyse au moyen des acides étendus et bouillants, les diverses *protamines* (*salmine, clupéine, scombrine, sturine*, etc.) extraites par *Miescher, Kossel*, etc. du sperme ou

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1908** (août et octobre).

(2) A. Trillat. — (*Bl.*, **1904**, III, 31, 807-811). — *Sur l'influence activante de l'albumine, dans l'oxydation par le manganèse.* La présence de l'albumine dans un sel de manganèse empêche la précipitation par un alcali. Il se forme un oxyde de manganèse restant à l'état colloïdal, et dont la suroxydation se produit, en gardant l'état colloïdal.

(3) *Contribution à l'étude des albuminoïdes* (*M.*, **1901**, XXII, 991-995).

du testicule du saumon, du hareng, du maquereau, de l'esturgeon, etc. ; on obtient une série de bases organiques présentant 6 atomes de carbone avec une proportion croissante d'azote.

Les bases hexoniques. — I. *Leucine naturelle* ou *leucine gauche active* :

$$C^6H^{13}AzO^2 = \left\{ \begin{array}{c} C^5H^{10} - AzH^2 \\ | \\ CO . OH \\ (CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH . AzH^2 - CO . OH \end{array} \right\}$$

Acide α-amino-isobutylacétique

II. *Lysine* :

$$C^6H^{14}Az^2O^2 = \{ AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH . AzH^2 - CO . OH \}$$

Acide diamido-1-5-hexanoïque-6

III. *Histidine* :

$$C^6H^9Az^3O^2.$$

IV. *Arginine* :

$$C^6H^{14}Az^4O^2 = \left\{ C \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ = AzH \\ \diagdown AzH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - \underset{|}{\overset{AzH^2}{}}CH - CO . OH \end{array} \right\}$$

Acide guanidine[1]-amido[4]-pentanoïque[5]

Les 3 bases, *Lysine*, *Histidine* et *Arginine*, représentent avec un peu d'acide *amidovalérianique*, les seuls produits d'hydrolyse des *protamines*.

On sait que *les protamines* présentent tous les caractères des albuminoïdes simples. Si on ajoute la *leucine et l'ammoniaque* aux produits d'hydrolyse des protamines, on obtient les produits constants de l'hydrolyse des albuminoïdes. Kossel conclut de ces faits, que *le complexe protaminique*, formé lui même par l'association de la Lysine, de l'Histidine et de l'Arginine, représente le noyau fondamental des matières albuminoïdes (1).

Ces *bases hexoniques*, associées à la leucine, forment *les hexones* ou bases en C^6 résultant du dédoublement des matières albuminoïdes.

A un certain point de vue, on peut classer les matières albuminoïdes en deux groupes :

1° *Les gélatines* qui représentent les *matières collagènes* (2) ;

2° *Les albumines* qui représentent les *matières albuminoïdes proprement dites*.

I. — Par hydratation barytique, LES GÉLATINES fournissent exclusivement de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide acétique et des *composés amidés*.

Ces derniers appartiennent à la classe des *leucines* $C^nH^{2n+1}AzO^2$ et à celle des *leucéines* $C^nH^{2n-1}AzO^2$.

Les leucines obtenues sont :

Le *Glycocolle* :

$$C^2H^5AzO^2 \ldots\ldots \left\{ \begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CH^2 - AzH^2 \end{array} \right\}$$

Acide amidoglycolique

et l'*Alanine* ou *acide lactamidique* :

$$C^3H^7AzO^2 \ldots\ldots \left\{ \begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \right\} \text{Acide amido}^2\text{-propanoïque}^1$$

Acide $\overset{\alpha}{\underset{\beta}{}}$ amidopropionique

(1) A. KOSSEL. — *Biochemisches C. B.*, V, 33-39, **1906**. — *Sur les substances albuminoïdes élémentaires.*

(2) Zd. H. SKRAUP et F. HUMMELBERGER. — (*M.* XXIX, 451-469, **1908**) ont étudié quelques gélatoses. Ils ont déterminé les conditions les plus favorables pour transformer, sous l'action de l'acide sulfurique, les gélatines en *combinaisons albumosiques. Ils ont séparé ces dernières par précipitation avec le sulfate d'ammoniaque* et par dialyse, et ils ont reconnu que les *albumoses* ou *peptones* obtenues sont encore des mélanges. Celles qui sont le plus facilement précipitées par le sulfate d'ammoniaque contiennent moins de lysine et d'acide glutamique et plus de glycose. C'est l'inverse qu'on observe pour les albumoses peu ou pas précipitables *par le sulfate d'ammoniaque.*

formant la majeure partie des leucines dérivées de la gélatine. Les leucines suivantes n'apparaissent qu'à faibles doses :

$C^4H^9AzO^2$ (*acide amidobutyrique*) . . . .

$$\left\{\begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}\right\}$$

Acide amido²-butanoïque[1]

$C^5H^{11}AzO^2$ (*acide amidovalérique*) . . . .

$$\left\{\begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}\right\}$$

Acide amido²-pentanoïque[1]

$C^6H^{13}AzO^2$ (*acide amidocaproïque* ou *leucine caproïque*). . . .

$$\left\{\begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}\right\}$$

Acide amido²-hexanoïque[1]

Les leucéines fournies par la gélatine sont :

$C^4H^7AzO^2$ et $C^5H^9AzO^2$.

II. — Avec LES ALBUMINES PROPREMENT DITES, les produits d'hydrolyse barytique sont plus complexes :

A 100° C. seulement, les produits obtenus dans le résidu fixe sont : *des glucoprotéines* de la forme $C^nH^{2n}Az^2O^4$, dédoublables ultérieurement à 180° C. en leucines et en leucéines ; *des dileucéines*, mélange de $C^9H^{16}Az^2O^4$ et $C^{10}H^{18}Az^2O^4$; *de la tyrosine* :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^4 - OH \\ | \\ CH \left\langle \begin{array}{l} CH^2 . AzH^2 \\ CO . OH \end{array}\right. \end{array}\right\}$$

Tyrosine ou benzoxyalattine (*n*) ; acide phénol amidopropanoïque

des leucines $C^nH^{2n+1}AzO^2$; *des acides hydroprotéiques* $C^nH^{2n}Az^2O^3$, qui par déshydratation, se convertissent en leucéines $C^nH^{2n-2}Az^2O^4$; des *acides protéiques* $C^nH^{3n-2}Az^2O^3$ et enfin, un composé de la forme $C^nH^{2n}Az^2O^4$.

Tous ces produits sont dédoublables et se scindent souvent en leucines et glycocolle.

En observant que le glycocolle et l'alanine sont les correspondants amidés des oxacides glycolique et lactique, on pourrait se demander s'il n'existe pas des groupes carboxyliques (CO — OH) dans les albuminoïdes, et s'ils ne se formeraient pas dans la décomposition de ces matières, d'une façon analogue à celle qui conduit à l'acide lactique aux dépens du sucre (1).

(1) Louis HUGOUNENQ et A. MOREL. — (*Bl.* **1907**, I, 154-165). — *Contribution à l'étude de la constitution des matières albuminoïdes. — Recherches sur la vraie nature des glucoses protéides et leucocéines de Schutzenberger.*

F. BLUMENTHAL. — (*C. R.*, CXXVIII, 117-120, **1899**) — *Sur la formation du sucre par l'albumine.* L'albumine traitée par une solution de baryte, puis par l'acide chlorhydrique, contient une hexose, qui n'est ni une mannose ni une fructose, mais semble un glucose gauche.

E. BENDIX. — (*Physiolog. Ch.*, XXXII, 479-503, **1901**).— *Formation physiologique du sucre aux dépens des albuminoïdes ingérés.*

On a pu obtenir par la décomposition de certains albuminoïdes, des hydrates de carbone ou des sucres amidés.

LANGSTEIN. — Formation d'une *Glucosamine* en partant de *l'ovalbumine.*

Le Groupe indolique.

Le groupe indolique de l'albumine est surtout représenté *par le Tryptophane ou acide indolamidopropionique* :

$C^{11}H^{12}Az^2O^2$ (Tryptophane) = CO — OH | CH — AzH^2 | CH^2 | C (noyau C^6H^4 — C — CH — AzH) ou COOH — CH . AzH^2 — CH^2 — C (noyau indolique : CH, CH, CH, CH, AzH, CH) (Indol-alanine)

A. Ellinger a étudié dans les *Berichte* (Br. **1906**, XXXIX, 2515-2522) la constitution du groupe indol de l'albumine et l'oxydation du tryptophane en β indolaldéhyde. Cette oxydation a lieu en chauffant la solution aqueuse de tryptophane à l'ébullition au bain-marie, avec son poids d'une solution de perchlorure de fer à 10 °/₀, ajouté par petites portions.

C. Neuberg et *N. Popowski* ont aussi étudié certaines réactions de l'acide indolamidopropionique et ses combinaisons halogénées.

D'après ces auteurs, l'acide indolamidopropionique $C^{11}H^{12}Az^2O^2$ est coloré en rouge violet par l'eau de chlore ou de brome.

Le maximum de coloration est obtenu avec 4 atomes de chlore ou de brome pour 1 molécule d'acide fortement concentré.

Les substances obtenues constituent une masse pulvérulente de formule : $C^{11}H^{11}Az^2O^2Br$ et $C^{11}H^{11}Az^2O^2Cl$ (Acides indolaminopropionique monohalogénés). Avec un excès de chlore et de brome, il se produit des composés jaunes de formule : $C^{11}H^{11}Az^2O^2Br^3$ et $C^{11}H^{11}Az^2O^2Cl^3$, c'est-à-dire les perhalogénures des composés rouges.

On peut retirer le tryptophane pur de la fibrine ; 600 grammes de fibrine sèche en fournissent environ 8 grammes.

P.-A. Levenne et *C.-A. Rouiller* (*Biochemische Z.*, **1907**, IV, 322-327) ont étudié également les matières colorantes du groupe du tryptophane dans la molécule de protéine.

Les composés violets qui se produisent, quand on traite avec l'eau de brome, les produits de digestion, sont des mélanges de mono et dibromure de tryptophane. Par un excès de brome, on obtient le dibromure.

Dans la décomposition de la molécule de protéine, il se produit encore un composé plus complexe que le tryptophane.

Em. Abderhalden et M. Kempe (*Physiolog. Ch.*, LII, **1907**) ont apporté une importante contribution à l'étude du tryptophane et de quelques-uns de ses dérivés.

Ces chimistes ont préparé *le sel de cuivre du tryptophane* en le faisant bouillir avec de l'oxyde de cuivre récemment précipité. Le tryptophane est complètement absorbé par le précipité d'oxyde de cuivre.

Pour isoler ce sel, on chauffe une heure au bain-marie, le mélange ci-dessus, et on fait ensuite bouillir 15 minutes à feu nu. On réfrigère avec de l'eau glacée et on ajoute de l acide chlorhydrique dilué pour dissoudre l'oxyde de cuivre. Le sel de tryptophane demeure à l'état de précipité. On filtre, on lave le précipité et on dessèche. On obtient une poudre gris bleu de tryptophane cuprique.

Le chlorhydrate de l'éther amylique du d-tryptophane, s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution de tryptophane dans l'alcool amylique refroidi à la glace.

A la fin de l'opération, on élève la température, et l'amidoacide entre en solution. On évapore dans le vide pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique et d'alcool amylique.

Ces auteurs ont en outre préparé : *l'éther méthylique ; le phénylisocyanate de tryptophane ; le sel de sodium du* β*-naphtalène-sulfo-d-tryptophane* et *le chlorhydrate du tryptophane chloré* (1).

Synthèse du Tryptophane. — *A. Ellinger Cl. Flamand* (Ber., XL, 3029-3033, **1907**) ont étudié la constitution du groupe indol dans l'albumine et la synthèse du tryptophane racémique.

Pour la synthèse du tryptophane, les auteurs partent de l'Az-Lactone, obtenue par la condensation de l'indolaldéhyde avec l'acide hippurique, chauffés 15 minutes au bain-marie bouillant en présence d'acétate de sodium et d'anhydride acétique. Cette Az-Lactone est chauffée à l'ébullition avec 100 fois son poids de lessive de soude à 1 °/₀, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'ammoniaque.

(1) Em. Abderhalden et L. Baumann. — (*Physiolog. Ch.*, **1908**, LV, 412-415. — Notices sur le Tryptophane.

A.-F. Holleman. — (*Chemische Weekblad*, V, 331-345, **1908**).

Les filtrats d'alcalis acidifiés avec HCl et SO^4H^2, donnent un précipité, qui est l'acide indoxyl-α-benzoyl-amino-acrylique, qui en solution alcoolique, est soumis à l'action réductrice du sodium et donne par fixation d'H, et élimination du groupe benzoyl, de *l'indolalanine.*

Des savants ont employés (*Physiolog. Ch.*, LV, 8-24, **1908**), comme matière première pour la synthèse du tryptophane, l'aldéhyde β-indolique, obtenue en faisant agir sur l'indol, le chloroforme et la lessive de potasse. Cette aldéhyde se laisse facilement condenser en *lactamide* ou *azolactone* par chauffage avec l'acide hippurique, l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

Le lactimide, chauffé avec NaOH dilué, se transforme en sel de sodium de l'acide-indoxyl-α-benzoyl-amidoacrylique.

Cet acide, dissous dans l'alcool absolu au bain-marie, est traité par le sodium à l'ébullition. La solution alcaline diluée est soumise à l'extraction à l'éther.

La solution alcaline séparée de l'éther et acidifiée par l'acide sulfurique, jusqu'à réaction au congo, donne un précipité après un jour de contact. Ce précipité est soumis à l'ébullition avec l'anhydride acétique.

La solution ainsi obtenue, additionnée de beaucoup d'eau, donne un précipité qu'on agite avec une lessive de soude à 1 %. Après filtration, cette liqueur alcaline, traitée par l'acide sulfurique, donne un précipité qui renferme du benzoyltryptophane, qu'on peut décomposer (en le faisant bouillir avecde l'acide chlorhydrique concentré), en acide benzoïque, qu'on enlève par extraction à l'éther. Il reste dans la liqueur acide du tryptophane qu'on isole.

Em. Abderhalden et *M. Kempe* (Ber. XL, 2737-2750, **1907**) ont réalisé, comme il suit, *la synthèse des polypeptides dérivés du tryptophane.*

Ils ont préparé : *le d-alanyl-d-tryptophane ; le l-leucyl-d-tryptophane ; le l-leucyl-glycyl-d-tryptophane ; le glycyl-d-tryptophane* et *la tryptophyl-glycine.*

Pour le premier composé, ils partirent de la l-alanine préparée d'après la méthode d'Ehrlich, par fermentation avec les levures de la dl-alanine. Celle-ci, traitée par le bromure de nitrosyle, donne l'acide d-bromopropionique, dont on condense le dérivé chloré avec le tryptophane. En faisant agir l'ammoniaque sur le d-bromo-propionyl-d-tryptophane, on obtient le d-alanyl-d-tryptophane. On procède de la même façon pour le l leucyl-d-tryptophane, en partant de la d-leucine : (Celle-ci provient de la dl-leucine, dont on prépare le *dérivé formylé*). Ce dérivé, traité par la brucine, permet de séparer la d-formyl-leucine de la l-formyl-leucine. *Le glycyl-d-tryptophane* s'obtient en mettant digérer dans l'ammoniaque, le chloracétyltryptophane. La *d-tryptophylglycine* se prépare en agitant le dérivé chloré du tryptophane, préparé d'après la méthode de Fischer, avec l'éther glycinique récemment préparé et en solution chloroformique. Le chlorhydrate ainsi formé, traité par NaOH, met le dipeptide en liberté. *Le l-leucyl-d-tryptophane* se prépare en laissant trois jours en contact le d-bromo-capronyl-d-tryptophane, avec une solution aqueuse d'ammoniaque. *Le leucyl-glycyl-d-tryptophane* se forme en mettant digérer dans la solution aqueuse d'ammoniaque (trois jours à la température ordinaire) le d-α-bromo-capronyl-glycyl-d-tryptophane.

Les bases nucléiques.

Les nucléoprotéides ou nucléines constituent presque toute la masse des noyaux cellulaires des albuminoïdes. On les rencontre dans toutes ces matières et dans la caséine. Les leucocytes du thymus, par exemple, donnent à l'état sec jusqu'à 77 % de nucléoprotéides et 1,7 % seulement d'autres matières albuminoïdes [1].

Les bases nucléiques sont surtout constituées par des acides phosphorés spéciaux contenant jusqu'à 5 % de phosphore (*acides nucléiques*), combinés à diverses catégories de matières protéiques.

Les acides nucléiques sont des corps amorphes blancs, acides, insolubles dans l'eau. Leur réaction capitale est celle de leur dédoublement par les acides et les alcalis, avec production de bases puriques (bases nucléiques, xanthiques ou alloxuriques) *guanine* $C^5H^5Az^5O$, *xanthine* $C^5H^4Az^4O^2$, *hypoxanthine, adénine,...* etc.

M. E. Salkowski (*Physiolog. Ch.*, **1901**, XXXII, 245-267) a indiqué la préparation de l'acide paranucléique en partant de la caséine du lait. Par dédoublement à l'aide du suc gastrique, on obtient une peptone soluble et une paranucléine insoluble. On sait que les nucléines sont de deux sortes :

1° Celles dont le dédoublement fournit une *nucléine vraie*, c'est-à-dire donnant elle-même par hydrolyse des bases puriques ;

2° Celles dont le dédoublement fournit une *paranucléine* ne donnant pas de bases puriques.

(1) K. Inourje. — (*Physiolog. Ch.*, **1908**, LVII, 313-314). — Sur la formation de la thymine en chauffant l'acide nucléique de l'intestin.

Les acides paranucléiques qui se trouvent dans la caséine et la *vitelline* ne sont pas dédoublés en bases puriques (1).

Les acides nucléiques ont été cherchés dans les matières albuminoïdes et la réaction de Kossel rapproche ces acides en même temps que l'acide urique des matériaux constitutifs des noyaux cellulaires.

La Glutokyrine. — *La gélatine* ou *glutine* fournit, en se décomposant, un noyau basique, *la glutokyrine.* M. Siegfried est parvenu à isoler de la fibrine et de la caséine un produit semblable (2).

La caséine mise à digérer avec environ dix fois son poids d'acide chlorhydrique dilué, à 12 %, pendant trois semaines à 38-39° B[6] était précipitée avec l'acide phosphotungstique à 50 %. Le précipité dissous dans l'eau et l'ammoniaque était décomposé par le baryte.

Le liquide, filtré et concentré à l'état sirupeux, était décoloré et transformé en sulfate de caséine-kyrine.

La caséine-kyrine a pour formule $C^{23}H^{47}Az^{9}O^{8}$ et d'après ses produits de dédoublement, elle est composée par 1 molécule d'arginine, 2 molécules de lysine ($C^{6}H^{14}Az^{2}O^{2}$), 1 molécule d'acide glutinique ou acide α-aminoglutarique :

$CO - OH - CH^2 - CH^2 - CH . AzH^2 - CO - OH$ acide amino 4-pentane dioïque 1,5 (3).

ACTION DES DIVERS RÉACTIFS SUR LES ALBUMINOÏDES

Action des Alcalis (4). — Nous avons vu comment l'eau de baryte réalisait le dédoublement complet, *par hydratation*, des matières albuminoïdes.

La décomposition que subissent ces matières sous l'influence des alcalis, est plus profonde.

La leucine et la tyrosine apparaissent encore par fusion alcaline des albumines à 300° C.

Les acides amidés subissant une décomposition, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque; il se forme en outre des acides gras volatils (acides acétique, butyrique, valérique, caproïque... etc.) et des acides amidés qui restent unis *à la potasse*.

Celle-ci retient, en outre, une certaine quantité de phénol, provenant de la décomposition complète de la tyrosine, qui s'est dédoublée d'abord en acides acétique et *paraoxybenzoïque*.

Ce dernier acide se scinde à son tour en gaz carbonique et phénol :

$$\underbrace{C^9H^{11}AzO^3}_{\text{Tyrosine}} + 2\,H^2O = \underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide paraoxy-benzoïque}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique}} + AzH^3 + H^2$$

$$\underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide paraoxy-benzoïque}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^5 . OH}_{\text{Phénol}}$$

(1) Plimmer. — (*Proc.*, **1908**, XXIV, 190 et *Soc.*, **1908**, XCIII, 1500-1506). — Sur les protéines contenues dans le jaune d'œuf : La *livétine*, protéine nouvelle semblable à la *vitelline*.

(2) Siegfried. — (*Physiolog., Chim.*, **1904**). — Sur la caséine-kyrine.

(3) Voir les travaux de A. Ellinger. — (Ber. **1904**, XXXVII, 1801-1808). — *Sur la constitution du groupement indolique dans l'albumine* : La synthèse d'un acide scatolcarbonique, et la source, dans l'albumine, de l'*acide kynurénique* ou acide γ-oxy-β-quinoléine carbonique :

C . OH — C — CO . OH — CH — Az (C^6H^4)

trouvée dans l'urine du chien.

E. Lanzer. — (*Z. Untersuch. Nahr. gs-u*, **1903**, VI, 385-396). — Sur l'appréciation des substances albuminoïdes, selon Jolle.

On trouve de grandes différences d'azote uréide, dans les albuminoïdes. La caséine et la sérumalbumine donnent 73 80 % d'azote uréide, le reste se retrouvant dans le précipité phosphotungstique. La fibrine donne 48 % d'azote uréide, 25 % d'azote précipité par l'acide phosphotungstique et 26 % d'azote soluble.

(4) Voir les études de C. Paal. — (Br. **1902**, XXXV, 2195-2206). — Action des alcalis caustiques sur l'albumine.

On a signalé encore parmi les produits volatils de cette décomposition :
Des ammoniaques composées : du *pyrrol* :

C^4H^5Az. (Pyrrol)

CH — — CH
CH — — CH
AzH

De l'*indol* ou *quinoléine du pyrrol* :

C^8H^7Az. (Indol)

CH
C
CH — — CH
CH — — CH
C
AzH CH

C^6H^4 < CH ⟍ CH ; AzH ⟋ >

Du *scatol* ou *méthylindol* (homologue supérieur de *l'indol*) :

C^9H^9Az (Scatol) = C^6H^4 < —C— (CH³) ⟍ CH ; AzH ⟋ >

CH
CH^3 — C — C — CH
CH — — CH
C
AzH CH

Scatol ou méthylindol

de l'*Hydroscatol* $C^9H^{11}Az$ ou hydropara-2-méthylindol ; de l'*acide scatolcarbonique* (indolacétique ou para 3.2-méthylindol carbonique) ;

C^6H^4 < —C— (CH^2 — CO . OH) ⟍ CH ; AzH ⟋ >

E. Fischer et *A. Skita* (*Physiolog. Ch.*, XXXIII, 177-192, **1901**) ont également étudié l'action des alcalis caustiques sur *la fibroïne* de la soie :

On sait que le traitement de la soie par les alcalis faibles ou seulement par l'eau bouillante, la dédouble en *fibroïne insoluble* et en *séricine soluble*.

Parmi les produits d'hydrolyse de la fibroïne, on a caractérisé jusqu'à présent : *la tyrosine*, *le glycocolle* et *un acide amidopropionique*, probablement *l'acide indolamidopropionique* ou *Tryptophane* ($C^{11}H^{12}Az^2O^2$).

Les auteurs ont préparé leur fibroïne en chauffant la soie, avec 25 fois son poids d'eau, pendant 3 heures, dans un autoclave en porcelaine à 117°-120° C. Par ébullition avec l'acide sulfurique, ils ont obtenu : de *la tyrosine*, identique à celle que produisent les autres protéines, un *acide amidopropionique* dextrogyre et de la d-alanine.

La décomposition de la fibroïne par l'acide chlorhydrique est préférable.

100 parties de fibroïne donnent : 10 parties de l-tyrosine ; 21 parties de d-alanine ; 36 parties de glycocolle ; 1 à 1 1/2 partie de p leucine et 1 à 1 1/2 partie de phénylalanine. Il se forme aussi un corps qui doit être *la phénylactimide* et un oxacide (*sérine ?*) *La séricine* semble au contraire riche en acides diamidés. Les auteurs ont encore transformé la d-alanine en acide lactique, par l'acide chlorydrique et le nitrite d'argent. L'acide d-lactique correspond par conséquent à la d-alanine [1].

(1) Voir également les études de N.-A. Stepanor. — (*R. G. M. C.*, IV, 246-251, **1900**). — Sur les réactions de la laine et de quelques autres substances albumineuses avec les solutions de potasse et d'acide sulfurique.

A.-P. Lidof. — (*J. R.*, XXXI, 781, **1899**) indique d'autre part une nouvelle réaction générale des matières albuminoïdes (potasse et nitrate d'argent).

Une solution d'une matière albuminoïde, traitée par l'azotate d'argent et un léger excès de potasse,

Action de la chaleur, de la lumière et de l'alcool.

Les albumines ordinaires sont en général solubles dans l'eau. Elles ne sont pas précipitées par les acides étendus ni par les solutions étendues de carbonates alcalins.

L'addition de sel marin, de sulfate de sodium ou de sulfate de magnésium à leurs solutions, ne produit aucun trouble. Cependant, *dans certaines conditions*, les albumines, ainsi que les globulines, peuvent être précipitées, en partie ou en totalité, par le sel marin et notamment par le sulfate d'ammonium, l'acétate de magnésium et le sulfate de sodium.

Albumines dialysées. — M. Rosenberg a étudié avec soin les modifications que subissent les albumines, par une dialyse prolongée.

Après 48 heures de dialyse, les solutions ont perdu la propriété d'être coagulables par la chaleur.

Si à ce moment, on ajoute au liquide non bouilli, une trace de chlorure de sodium, on lui rend toutes les propriétés de la solution primitive et par conséquent celle d'être coagulée.

Si on poursuit la dialyse, on constate, après quelques jours, que la propriété de coaguler à chaud a reparu ; elle atteint alors un maximum.

Une dialyse, plus prononcée encore, rend les solutions complètement neutres, en même temps qu'elle fait disparaître définitivement l'aptitude à la coagulation. L'addition d'alcalis ou d'acides très étendus, ne produit jamais de précipité.

Si l'ébullition ne coagule plus l'albumine, elle la modifie cependant en communiquant à sa solution une légère opalescence. pouvant prendre l'apparence du lait, pour des solutions à 7 % d'albumine. On ne peut cependant y distinguer au microscope aucune particule solide, et il est impossible de clarifier le liquide, *ni par filtration, ni par l'emploi d'un appareil à force centrifuge* (*Ecrémeuse ou centrifugeuse*).

La lumière réfléchie par cette solution opalescente est partiellement polarisée, comme avec les pseudo-solutions de glycogène ou celles de *silice colloïdale*.

L'opalescence est supprimée par l'addition de soude ou par l'ébullition avec de l'acide acétique concentré. Lorsque cette opalescence est suffisamment prononcée, l'addition d'une trace de chlorure de sodium précipite de la solution, *une masse plastique, molle et élastique*.

Une dialyse prolongée appauvrit les solutions albumineuses en sels minéraux, et la coagulation cesse. L'albumine, complètement déminéralisée, n'est donc plus modifiée par la chaleur. Des traces de sels suffisent, pour produire à chaud un commencement de coagulation, se traduisant par l'opalescence du liquide. Enfin, l'addition d'une trace de sel marin *à froid*, a pour effet d'achever cette coagulation.

L'alcool exerce sur les solutions d'albumine, le même effet que la chaleur. En présence de sel marin, la coagulation a lieu, mais il ne provoque pas de trouble si les solutions d'albumine sont fortement dialysées. On obtient encore l'opalescence dans les mêmes conditions qu'avec la chaleur.

D'après ces expériences, on peut dire que l'*albumine soluble* diffère de l'*albumine opalescente*. Cette dernière est l'intermédiaire entre la précédente et l'*albumine coagulée*. Ces transformations ont été surtout étudiées sur l'albumine du blanc d'œuf ou ovalbumine (1).

---

prend au bout de quelque temps, lorsqu'on la chauffe progressivement et légèrement, une coloration brunâtre qui augmente peu à peu jusqu'à ce que la teinte soit tout à fait foncée

Souvent, la liqueur ne change pas d'aspect après un temps très long ; dans certains cas, elle dépose un miroir d'argent. L'auteur a étudié 18 matières albuminoïdes différentes, qui lui ont donné à peu près le même résultat : albumine, caséine, légumine, globuline, vitelline, mucine, chondrine, colloïdine, fibrine, fibrine végétale, kératine, spongine, gélatine, élastine, hémoglobine, laine, fibroïne de la soie, myrosine... etc. La coloration ne se produit pas dans l'obscurité. L'argent métallique paraît être en dissolution dans la matière albuminoïde Ces solutions teignent, sans mordants, les fibres animales ou végétales. Comme il suffit d'une petite quantité d'argent pour obtenir une coloration intense, elles sont susceptibles d'applications industrielles. Le tissu conserve à peu près la teinte que la liqueur avait prise à la lumière.

(1) Mayer. — (*C. R.*, **1906**, CXLIII, 515-516) a étudié les complexes de l'albumine pure et leur coagulation.

L'ovalbumine étudiée a été préparée en étendant du blanc d'œuf avec 6 volumes d'eau. Il se précipite de la *globuline*.

On filtre et dialyse l'albumine recueillie dans un sac en collodion, à côté d'eau distillée.

On filtre à nouveau et redialyse. L'albumine ainsi obtenue à une conductibilité de l'ordre de $1,10^{-5}$; elle est incoagulable par la chaleur, mais ledevient par l'addition de sels neutres. L'ovalbumine est capable de dissimuler une certaine quantité d'électrolyte En ajoutant à l'ovalbumine un sel d'un métal lourd, il y a précipitation. Pour redissoudre ce précipité, il faut une très petite quantité d'acide, une plus grande de base et beaucoup de sel.

La dissolution de ces complexes, précipite par dilution ou par dialyse ; elle est coagulable par la chaleur. D'après ces résultats, on peut se demander s'il n'y a pas lieu de *considérer les globulines, comme des complexes de l'albumine pure*.

A. Mayer et E.-F. Terroine. — (*C. R. soc. biolog.*, LXII, 317-319, **1907**). — Sur les propriétés des précipités d'albumine par l'alcool. Redissolution dans l'alcool en présence d'électrolytes.

Action des acides.

Panormob décrit comme il suit l'action des acides étendus, de l'alcool et de la chaleur sur les albumines :

L'albumine, dialysée par des solutions étendues de divers acides HCl, HBr, PO^4H^3, $P^2O^7H^4$, etc., donne des composés solubles dont le pouvoir rotatif est supérieur à celui de l'albumine ; ce pouvoir rotatif augmente encore quand on chauffe à 100° C.

Si on la régénère de sa combinaison qui n'a pas été chauffée, on obtient l'albumine primitive cristallisable. Si on a chauffé à 100° C., le corps qu'on obtient est amorphe et a des propriétés différentes, mais la même composition.

Une solution d'albumine dialysée par l'eau, et concentrée dans le vide, donne une modification qui reste soluble, tandis que la même solution, chauffée en tubes scellés ou précipitée par un mélange d'alcool et d'éther, donne une albumine insoluble.

La formule empirique de l'albumine étant toujours $C^{258}H^{422}Az^{63}O^{83}S^3$, l'auteur pense que ces changements de propriétés, tels que les variations du pouvoir rotatoire et de la solubilité, résultent de polymérisations.

Le blanc de l'œuf contiendrait deux substances albuminoïdes : l'*albumine* et l'*albuminine* ($C^{144}H^{225}O^{50}Az^{37}S^2$).

Avec les acides HCl, HBr, PO^4H^3, l'albumine formerait les composés : Alb — 3 HCl ; 2 Alb = 5 HBr ; Alb — 2 PO^4H^3.

Les acides dilués, les alcools éthylique et méthylique, et la chaleur changeraient la solubilité de l'atbumine, mais ne modifieraient pas sa condition. Ces agents produiraient des phénomènes de polymérisation ou de dépolymérisation.

F. Mylius (*Ber.* XXXVI, 775-778, **1905**) a étudié aussi l'action des acides sur l'albumine. D'après ce chimiste, les acides suivants ne produisent pas la coagulation : *acides orthophosphorique, orthotellurique, borique, oxalique, acétique, formique, benzoïque.* Tous les acides qui précipitent l'albumine, même en solutions très diluées, possèdent une constitution moléculaire complexe : *acides chloroplatinique, ferrocyanhydrique, métaphosphorique, molybdique, tungstique*, etc. La plupart des autres acides : *azotique, sulfurique, bromique, chlorhydrique, chromique*, etc., ne précipitent pas l'albumine en solution étendue, mais la précipitent à partir d'une certaine concentration. Les acides semblent agir sur l'albumine par *déshydratation* en la transformant en modification insoluble (1).

Action des oxydants (2).

D'après MM. Kutscher et Zickgraf, on oxyde les albuminoïdes en les faisant bouillir avec le permanganate de calcium. On obtient comme produit de décomposition de l'albumine, de *la guanidine* :

$$HAz = C \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Diamino-imino-méthane

Tsvett. — (*C. R.*, CXXIX, 551-552, **1899**) donne les détails suivants sur la liquéfaction réversible des albuminoïdes.

En présence de certains corps tels que la résorcine, quelques albuminoïdes (gélatine, caséine, peptones, etc.) se changent en liquide. Ce phénomène serait purement physique et réversible, car l'albuminoïde se récupère intact par la dialyse.

Georges Dreyer et Olav. Haussen. — (*C. R.*, CXLV, **1907**, 234-236). — Sur la coagulation des albumines par l'action de la lumière ultra-violette et du radium.

O. Sackur. — (*Ph. Ch.*, **1902**, LXI, 672-680). — Conductibilité électrique et frottement interne des solutions de caséine.

(1) Fr. Kirtscher. — (*Physiolog. Ch.*, **1900**, XXXI, 215-226).— Sur l'emploi de l'acide phosphotungstique, pour la détermination quantitative des produits de désagrégation de l'albumine.

S. Grimaldi. — (*Staziom sperim agrarie*, **1904**, XXXVII, 463-475) détermine comme il suit *l'acidité totale* dans les substances albuminoïdes.

Celles-ci se combinant avec les acides ; on ne peut pas déterminer l'acidité des produits qui contiennent des matières albuminoïdes, ainsi qu'on le fait par titration directe avec la soude.

Il faut ajouter un excès connu d'alcali et titrer cet excès avec l'acide sulfurique.

Par différence, on obtient l'acidité du produit à analyser.

(2) E. Hart. — (*Physiolog. Ch.*, **1901**, XXXIII, 412-416). — Sur le dosage des produits de décomposition des albuminoïdes.

Ad. Jolles. — (*M.*, **1902**, XXIII, 589-598). — Dosage de l'albumine par oxydation *des albuminoïdes précipités en solution faiblement acidulée*, par le permanganate. Après neutralisation, on dégage l'azote par l'hypobromite de soude, dans un azotimètre et on mesure.

Les auteurs ayant soumis la gélatine au même procédé d'oxydation, caractérisèrent dans les produits de la réaction : *l'oxaluramide* :

$$CO\left\langle\begin{array}{l}AzH^2\\AzH - CO - CO^2H\end{array}\right. \quad \left.\right\} \textit{Oxaluramide ou Acide oxalurique}$$

ou *acide oxalurique* déjà obtenu par Seemann et *l'oxamate d'ammoniaque* $C^2O^3AzH^2 - AzH^4$.

L'acide oxamique . . . . $\left\{\begin{array}{l}CO - AzH^2\\ |\\ CO - OH\end{array}\right.$

fond à 210° C., et la substance mère de l'oxamate d'ammoniaque est le *glycocolle* :

$$\left.\begin{array}{l}CH^2 - AzH^2\\ |\\ CO - OH\end{array}\right\} \textit{Glycocolle,}$$

qui fournit l'acide oxamique par oxydation avec les permanganates (Br. **1904**, XXXVII, 2928-2930).

La guanidine . . . . . $\left\{ HAz = C\left\langle\begin{array}{l}AzH^2\\AzH^2\end{array}\right.\right\}$ *Diamino iminométhane*

fut caractérisée à l'état de picrate ; elle dérive sans doute de l'*arginine* $C^6H^{14}Az^4O^2$, qui préexiste dans la matière première soumise à l'oxydation (Ber. **1905** XXXVIII, 455-459).

J. Seemann, (*Physiolog. Ch.*, **1905**, LXIV, 229-264), a étudié l'oxydation de la gélatine et de l'albumine de l'œuf avec le permanganate de calcium.

L'auteur a caractérisé les acides : formique, acétique, butyrique, benzoïque, oxalique, succinique et l'aldéhyde benzylique ($C^6H^5 - CHO$).

Fr.-N. Schulz, (*Physiolog. Ch.*, **1901**, XXXIII. 363-369), a étudié également l'oxydation des albuminoïdes par le permanganate en milieu sulfurique. Cette oxydation donnait une grande quantité d'urée. On retrouvait depuis 45 % (*fibrine*) jusqu'à 91 % (*oxyhémoglobine*) d'azote sous forme d'urée (1).

Action de l'acide nitreux.

D'après MM. Hofmeister et Pick ; (*Constitution moderne des albumines*), il existerait dans leur molécule la présence constante d'un ou plusieurs groupements *amidogènes, caractérisés par la réaction de Griess*.

Les deux principales classes d'albumines :

1° *Albuminoïdes proprement dits*.— (Albumines, globulines, caséines, nucléoalbumines, etc.);

2° *Produits de transformation peptique ou tryptique des albuminoïdes*. — (Albumoses et peptones), réagissent à froid et surtout dans l'obscurité, avec l'acide nitreux ou (10 % AzO^2Na + quant. mol. HCl).

Après repos, lavage à l'eau, saturation des traces d'acide nitreux par un acétate alcalin ou autre alcali, le produit *jaune sec* obtenu est assez stable, surtout dans le vide.

Il est décomposable à la lumière, à la chaleur, et surtout à l'humidité.

Les dérivés diazoïques des albuminoïdes proprement dits sont solubles dans les alcalis. Sans entrer en dissolution, ils se combinent avec les phénates alcalins ou avec les solutions acides d'amines aromatiques.

Ceux *dérivés des produits de transformation peptique ou tryptique des albuminoïdes*, c'est-à-dire *les diazoïques des albumoses et des peptones*, sont assez solubles dans l'eau et les acides.

Les azoïques obtenus avec les dérivés diazoïques de la première classe d'albumines, se purifient facilement de l'excès des phénols copulés, par extraction à l'éther, après neutralisation et précipitation par les acides minéraux, lavages à l'eau, etc.

Les azoïques dérivés du phénol sont jaunes ; ceux dérivés de *l'α et du β-naphtol* sont d'un

---

(1) Ad. Jolles.— (*M.*, **1901**, XXII, 505-526).— Contribution à l'étude des albuminoïdes.—Oxydation par le permanganate d'albuminoïdes divers.

Fr. Kutscher et M. Schenck. — Etudes sur l'oxydation des albuminoïdes par le permanganate de calcium (Oxydation de la gélatine).

F Blumenthal et C. Neuberg. — (*D. medic. Woch.*, **1901**, XXVII). — Obtention de l'acétone en partant des albuminoïdes. — Oxydation de la gélatine par l'eau oxygénée, en présence d'un sel de fer agissant comme catalyseur ; production d'acétone.

M. Vaubel. — (*Fr.*, XL, 470-471, **1901**). — Sur les indices de bromuration et d'ioduration des corps albuminoïdes.

J. Habermann et R. Ehrenfeld. — (*Physiolog. Ch.*, **1901**. XXXII, 467-478. — Sur les substances protéiques. Action du chlore naissant sur la caséine. Stabilité des molécules protéiques.

rouge intense ; ceux des *amino-naphtols et phénols* sont bruns ; leurs sels alcalins sont plus colorés.

Le dérivé azoïque correspondant au diazo de l'albumine de sang, copulé avec le β-naphtolate de soude, et lavé à l'alcool absolu, se dissout dans l'alcool alcalin en bleu foncé.

Par évaporation, ou précipitation, il donne une poudre *noir-bleu*, que l'eau transforme en une poudre rouge-fuchsine.

Les réducteurs énergiques (poudre de zinc et acides minéraux), décolorent ces azoïques très lentement.

Les dérivés azoïques des produits de transformation peptique ou tryptique des albumines (albumoses et peptones naphtoliques), sont au contraire jaunes et solubles dans l'eau. Ils se différencient des premiers, parce qu'ils se dialysent assez facilement.

Deux faits assez intéressants méritent une mention spéciale : 1° *Les albumines insolubilisées par la formaldéhyde, réagissent de la même façon que les albumines desquelles elles dérivent, par l'acide nitreux et les phénols. Elles ne paraissent pas perdre les propriétés que leur confère la présence du formol* (COH^2) *dans la molécule ;* 2° *L'albumine azo-naphtol se condense facilement avec l'aldéhyde formique.*

Cette dernière réaction, effectuée sur du coton imprimé en β-naphtolate de soude, développé avec le diazoïque jaune de l'albumine du sang, en présence d'une quantité suffisante d'alcali, engendre une coloration rose intense, qui ne résiste au lavage qu'après insolubilisation *à la formaldéhyde.*

A. Pelizza, dans ses études sur les albumines (*R. G. M. C.*, p. 5, **1904**), a encore signalé les travaux de MM. Richard, Prud'homme, Flick, etc., qui ont aussi démontré la présence des groupements AzH et AzH^2 dans la fibre de laine, à l'aide de la réaction de l'acide nitreux.

La fibre de laine se diazote avec l'*acide nitreux* (ou le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique, en proportions équivalentes).

La fibre diazotée, peut s'unir alors aux phénols, naphtols, aminophénols, aminonaphtols et bases aminées diverses, etc., à la façon des composés diazoïques, pour former des azoïques colorés.

D'après *Z. Trèves* (*Biochemische Z.*, 11-23, **1907**), la molécule des substances albuminoïdes peut simultanément fixer du soufre, de l'aldéhyde formique et de l'azote, à cause de sa liaison R — Az = Az —. Elle doit en même temps présenter des fonctions susceptibles de ces réactions. Avec l'acide nitreux, il semble se former des diazo-composés.

On ne peut pas certifier que l'acide nitreux se fixe directement sur la molécule. Il peut se fixer sur les produits de transformation des substances albuminoïdes. Les dérivés diazotés de ces substances montrent en général les réactions caractéristiques des albuminoïdes, mais moins énergiquement et moins rapidement. La diazotation n'est pas possible, quand les substances albuminoïdes ont été soumises au préalable à l'action de la soude caustique à 10 % (1). Après la précipitation des dérivés diazotés, la solution ne contient plus d'albumine. Les dérivés diazotés des albuminoïdes sont décomposés par l'eau bouillante et par les alcalis. Les substances albumineuses qui restent en solution, donne *la réaction du biuret.*

Action de la Formaldéhyde.

Quoique très employée au point de vue industriel, pour la coagulation ou l'insolubilisation des albumines diverses (insolubilisation de la caséine, de la gélatine, de l'ovalbumine, etc.), cette action est peu connue au point de vue scientifique.

MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz, dans une étude très documentée (2) (*Sur l'insolubilisation de la gélatine par la Formaldéhyde*), ont montré que la *gélatine formolisée* serait un composé d'addition défini, plutôt qu'une véritable combinaison.

Ils ont déterminé la quantité maxima de formaldéhyde qui peut se fixer sur la gélatine, quand on produit l'*insolubilisation* :

1° Par une solution de formaldéhyde sur de la gélatine sèche ;
2° Par la formaldéhyde gazeuse sur la gélatine sèche ;
3° Par une solution de formaldéhyde sur une solution de gélatine.

Cette quantité maxima est comprise entre 4 grammes et 4,8 gr. de CH^2O pour 100 grammes de gélatine sèche. Cette proportion permettrait de considérer la gélatine formolisée comme un composé défini.

---

(1) L'action de la soude doit avoir pour effet de dédoubler la molécule, et dégager l'ammoniaque de l'amine. Dans ces conditions la diazotation n'est plus possible.

(2) (R. G. C., 30 août **1908**). Voir également (*Bl.* **1908**, IV, 3, 743-740) :
A. L. Lumière et A. Seyewetz. — Sur les phénomènes de précipitation et d'insolubilisation de la gélatine.

La formaldéhyde en vapeur est absorbée plus lentement qu'en solution aqueuse, mais la quantité maxima absorbée dans les deux cas est sensiblement la même.

La rapidité d'absorption de la formaldéhyde croît avec la concentration de ses solutions, jusqu'à la teneur de 10 %; elle n'augmente pas sensiblement avec la température.

Les conclusions de MM. Lumière et Seyewetz déduites d'expériences très précises, sont précieuses en ce sens qu'elles peuvent guider les expérimentateurs sur beaucoup de réactions analogues.

La méthode employée pour le dosage de la formaldéhyde dans la gélatine formolisée, était basée sur la détermination de la quantité de soude titrée, qu'il fallait ajouter à la solution de formaldéhyde additionnée d'un excès de sulfite alcalin et d'une goutte de phénolphtaléine, pour obtenir la recoloration de cette dernière.

L'eau chaude décompose lentement la gélatine formolisée et permet, par des traitements répétés, de la solubiliser complètement.

La chaleur sèche dégage peu à peu vers 110°, la formaldéhyde de la gélatine formolisée. L'acide chlorhydrique à 15 % sépare à froid sans altération, la gélatine et la formaldéhyde.

La formaldéhyde agit également sur tous les albuminoïdes autres que la gélatine.

L'action de l'aldéhyde formique sur l'albumine a été surtout étudiée par M. *Trillat* (*C. R.*, CXIV, 1278) et *A. Bach* (*Moniteur Scientifique*, p. 157, **1897**).

D'autre part, *Meister, Lucius et Brüning* (D. P. R, 102455, **1896**), signalent l'obtention de produits solubles albumineux en traitant, sous certaines conditions, l'albumine par l'aldéhyde formique.

Pour obtenir un produit soluble, même par l'ébullition avec la formaldéhyde, il faut l'absence complète d'acide.

On mélange le blanc d'œuf à la solution de formaldéhyde et on laisse reposer quelque temps. On étend la solution avec de l'eau, et on porte à l'ébullition en ajoutant de l'eau, jusqu'à ce que la formaldéhyde en excès soit évaporée. On filtre, on concentre et on évapore à sec à une douce température.

La solution de ce *nouveau dérivé de l'albumine* (protogène) est précipitée par les acides, tandis qu'une solution d'ammoniaque et de carbonate de sodium, laisse le liquide parfaitement clair. L'alcool concentré et l'acétone, précipitent le produit sous sa forme soluble dans l'eau.

Si on expose à l'action de la formaldéhyde, une albumine devenue acide, ou si la formaldéhyde employée contient elle-même de l'acide, on n'obtient que des produits coagulés.

L'action de la formaldéhyde sur *ces acidalbumines*, serait un phénomène de condensation et de déshydratation, avec fixation de groupes $CH^2 <$.

Comme agent de condensation, on sait que le formol abandonne facilement son oxygène, pour fournir le noyau méthanique, autour duquel viennent se grouper les molécules à condenser. Les bases aminées, en particulier, possèdent une aptitude spécialement favorable à cette condensation méthanique. On peut citer comme exemple : *la formation des colorants dérivés du triphényl-méthane, par condensation avec la formaldéhyde, de certaines amines aromatiques* :

$$\underbrace{C^6H^5 - AzH^2}_{\text{Aniline}} + \underbrace{CH^2O}_{\text{Formol}} = \underbrace{CH^2 = Az - C^6H^5}_{\text{Anhydroformaniline}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau}}.$$

Puisque nous savons que les albumines contiennent des groupements AzH^2 diazotables, il s'ensuit que ces amidogènes doivent logiquement se relier au noyau $CH^2 <$ par le même processus.

Il se forme des composés insolubles, d'une constitution analogue à celle de l'anhydroformaniline, à part la grandeur de la molécule qui s'est soudée au noyau méthanique :

$$\underbrace{CH^2 = \text{Albumine}}_{\text{Formalbumine}}.$$

M. C. Lepierre (*C. R.*, CXXVIII, 739-742, **1899**) a signalé l'action de la formaldéhyde sur les matières albuminoïdes, en général, et la transformation des peptones et des albumoses en produits de régression albuminoïde.

Les protalbumoses seraient insolubilisées à chaud, *et les deutéroalbumoses* (corps complexes), seraient dédoublées en protalbumoses, qui seraient insolubilisées, et en peptones, qui seraient d'abord transformées en protalbumoses, puis insolubilisées. Ces corps insolubles seraient d'un poids moléculaire plus élevé.

Tous les corps formalbuminoïdes obtenus, chauffés quelques heures avec de l'eau en autoclave à 110° C, s'hydratent et reproduisent des corps très voisins des albuminoïdes primitifs.

En outre l'action simple de la formaldéhyde sur les albumines, plusieurs réactions combinées (formaldéhyde avec d'autres réactifs) ont été étudiées.

Nous citerons les suivantes qui méritent une attention spéciale :

A. Weinschenk dans (*Ch. Ztg.*, XXXII, 266-267, **1908**), a publié quelques recherches sur la façon dont les solutions gélatineuses se comportent vis-à-vis des naphtols et d'un mélange de naphtols et de formaldéhyde.

L'α ou le β-naphtol, agités avec une solution tiède de gélatine, se dissolvent peu à peu. La *Naphtol-gélatine* soluble, qui a pris naissance, donne avec les solutions diazoïques, des colorants (*naphtol-azoïque-gélatine*). La solution de *naphtogélatine*, n'est pas précipitée par le sel marin.

Si on ajoute à une solution de naphtogélatine avec 5 °/₀ NaCl, de la formaldéhyde, il se forme de la naphtoformaldéhyde-gélatine, insoluble dans l'eau.

M. E. Voisenet dans (*Bl.*, XXXIII, 1198-1214, **1905**) indique également une réaction très sensible de la formaldéhyde et des composés oxygénés de l'azote sur les albumines, où il y a coloration intense des matières albuminoïdes.

On procède comme il suit :

On prépare :

1° Une solution de nitrite de potasse ou de soude à 3 °/₀ ou 6 °/₀ ;

2° Une solution d'acide chlorhydrique concentré $d = 1,18$ à laquelle on ajoute 0,5 c. c. de la solution précédente ;

3° Une solution à 5 °/₀ de formol à 40 °/₀.

On reconnaît l'albumine, en traitant la matière additionnée de 3 centimètres cubes d'eau, par une goutte de solution de formol et trois fois le volume d'acide chlorhydrique nitreux.

On a une coloration rose passant au bleu violacé intense. A 50° C, la réaction se fait avantageusement.

Inversement, on peut rechercher le formol et l'acide nitreux. La plupart des substances protéiques donnent cette réaction, ainsi que les oxydants : Cl ; Br ; I ; H^2O^2 ; 4 AzO^3H ; sels ferriques,.., etc. On peut rechercher le formol dans les matières alimentaires, avec une solution d'ovalbumine à 2 °/₀ ; le mouillage du lait, et l'albumine dans l'urine [1].

SYNTHÈSE DES SUBSTANCES ALBUMINOÏDES

Plusieurs savants ont essayé de réaliser la synthèse des substances albuminoïdes : *Lilienfeld et Cie* (Br. français 280462, **1898**) ont préparé synthétiquement des matières possédant les réactions des albumines naturelles, au moyen de $POCl^3$, PCl^5, etc. On provoque à l'aide de ces corps, la condensation d'un ou plusieurs phénols avec un ou plusieurs amidoacides. La liqueur acquiert alors la réaction des peptones. Le corps obtenu est à l'état de chlorhydrate, soluble dans l'alcool, comme ceux des peptones. Pour l'isoler, on le précipite par l'éther et on le dessèche Le chlorhydrate pur, chauffé au bain-marie avec SO^4Ag, donne le sulfate de ce corps. On obtient le corps pur, en le versant goutte à goutte dans une liqueur d'hydrate de baryum.

E. Laurent et E. Marchal (dans *Bl. Acad. Bruxelles*, I, 55-144, **1904**), ont publié leurs recherches sur la synthèse des substances albuminoïdes par les végétaux.

«... Les sources de l'azote pour les végétaux sont : l'azote libre, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux ; l'acide nitrique et les nitrates, et enfin divers sels et combinaisons organiques azotées.

L'azote libre est assimilé par les organismes inférieurs à l'état de vie autonome (Clostridium Pasteurianum) ou en symbiose avec des plantes vasculaires (Rhizobium et Légumineuses).

L'azote ammoniacal est assimilé par les plantes inférieures, sans chlorophylle (*moisissures*), sans l'intervention de radiations lumineuses ; chez les *plantes vertes*, le phénomène se produit à la lumière et à l'obscurité dans les tissus verts ou sans chlorophylle, mais avec plus d'intensité à la lumière. L'azote nitrique peut être assimilé à l'obscurité par les plantes inférieures, sans chorophylle ; chez les plantes vertes, le phénomène est beaucoup plus intense à la lumière. Quand l'azote libre, l'ammoniaque et l'acide nitrique sont assimilés à l'obscurité, il y a consommation de substances hydrocarbonées, comme source d'énergie. Les plantes inférieures, non vertes, exécutent la synthèse complète des substances albuminoïdes à l'obscurité, avec utilisation d'énergie empruntée aux combinaisons organiques. Dans les plantes vertes, surtout les supérieures, cette synthèse n'a lieu qu'à la lumière.

---

(1) Er. Rhode. — (*Physiolog. Ch.*, **1905**, XLIV, 161-170). — *Réactions colorées des albuminoïdes avec la p-diméthylamidobenzaldéhyde et d'autres aldéhydes aromatiques.*

Dans la coloration rouge violet obtenue par Erlich, par l'action de la p-diméthylaminobenzaldéhyde :

$$\left[C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup Az\,(CH^3)^2 \\ \diagdown CHO \end{array} \right]$$

sur les albuminoïdes, c'est le groupe aldéhydique qui s'unit au groupe actif de la molécule d'albuminoïde.

Ce groupe actif est le groupe pyrrolique.

Toutefois, des *amines* en petite quantité, peuvent se former à l'obscurité, dans les organes sans chlorophylle ; l'apport de certaines substances amidées et sucrées peut provoquer la production de substances albuminoïdes dans l'obscurité. Il semble que la transformation d'acide nitrique et d'ammoniaque en substance albuminoïde, chez une plante supérieure adulte, exige l'intervention de la lumière (1).

Synthèse des albuminoïdes à l'aide des matières cellulosiques.

On peut réaliser la synthèse des albuminoïdes à l'aide des matières cellulosiques. Si on envisage l'*albumine* comme un composé azoté donnant un dégagement d'ammoniaque par hydrolyse alcaline, il est facile de former des *amidocelluloses* colloïdales, ayant à peu près toutes les réactions des albuminoïdes.

Cette synthèse est très intéressante en ce sens, qu'elle rapproche le groupe cellulosique du groupe albuminoïque, et permet d'appliquer au groupe de la cellulose colloïdale, un grand nombre de réactions ayant des analogies frappantes avec celles des albuminoïdes.

Nous pouvons citer succinctement les suivantes : coagulation des celluloses colloïdales dissoutes : par les acides ; par la chaleur ; par l'alcool ; par certaines solutions salines (sel marin, sulfate d'ammoniaque, sulfates acides, acétate de soude, phosphates alcalins..., etc.) ; par la formaldéhyde ; par les oxydants,... etc.

L'action de l'acide nitreux se manifeste naturellement aussi sur l'amidocellulose, à cause de son groupe *amidogène*. Cette amidocellulose contenant de l'azote, peut être considérée comme un véritable albuminoïde.

CLASSIFICATION GÉNÉRALE DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES

Analogies entre les celluloses ou les composés cellulosiques colloïdaux, et les matières albuminoïdes.

Il est encore très difficile actuellement de classer, dans un ordre rationnel, les matières dénommées *albumines*.

Dans notre précédent article du *Moniteur Scientifique* (octobre **1908**), nous avons vu que les celluloses et leurs composés pouvaient fournir des solutions cellulosiques colloïdales (*solutions de nitracelluloses, solutions xanthiques de cellulose, solutions d'acétates et de sulfacétates de cellulose*, etc.).

Nous avons vu également que ces solutions visqueuses pouvaient, dans certaines conditions, engendrer ou régénérer de la cellulose ou des composés cellulosiques, dans un état colloïdal présentant absolument l'aspect albuminoïque.

La cellulose ainsi coagulée de ses solutions, se comporte au point de vue physique, comme une véritable matière albuminoïde.

Dans les solutions xanthiques, par exemple, elle s'hydrate progressivement et absorbe, à l'égal des colloïdaux albumineux, la quantité d'eau qu'on veut bien lui fournir.

Par le temps, par la chaleur, par les acides, par l'action de certaines solutions salines, (sulfate d'ammoniaque, phosphate de soude, acétate de soude,... etc.), les solutions xanthiques de cellulose se précipitent en gelée compacte, comme le ferait une solution d'albuminoïde.

D'après certaines réactions analogues, on peut logiquement conclure qu'un des premiers termes des composés albumineux, c'est la cellulose primitive colloïdale qu'on rencontre dans le règne végétal et dans le règne animal.

Cette cellulose dissoute, se coagule et se contracte ; elle se condense pour former une substance sèche, en perdant peu à peu son eau d'hydratation.

Un grand nombre de matières albuminoïdes se comportent de la même façon.

Sterry-Hunt a considéré les substances albuminoides, comme des nitriles de la cellulose et de ses congénères, — l'Azote qui manque à la cellulose pour devenir un véritable albuminoïde, peut être amené par un groupe nitrile ou par un groupe aminé.

On peut écrire l'équation suivante, qui a été confirmée jusqu'à un certain point, par les expériences de Dusart, Schoonbrodt, Thénard, Schutzenberger et Guignet :

Cellulose + Ammoniaque — Eau = Albuminoïde.

Transformation de la cellulose en albuminoïde

On sait qu'en chauffant la cellulose en tubes scellés, avec de l'ammoniaque caustique, on a obtenu des produits cellulosiques aminés (*amidocellulose*), analogues aux matières albuminoïdes protéiques.

(1) Voir également les travaux de V. Henriques et C. Hausen. — (*Physiolog. Ch.*, **1905**, XLIII, 447-463). — *Synthèse des albuminoïdes dans l'organisme animal.*

Suivant *Léo Vignon* (*C. R.*, mars **1891**), on remplacerait ainsi une partie des groupements alcooliques de la cellulose, par des groupements amidés. L'*amidocellulose* obtenue, se comporte d'ailleurs à la teinture comme la laine. Elle possède une certaine affinité pour les colorants acides ; elle peut également se diazoter comme les albuminoïdes, et on peut unir le diazoïque obtenu, avec un phénol, un aminophénol ou une amine, pour produire un véritable azoïque.

Insolubilisés ensuite par la formaldéhyde, ces azoïques donnent des composés qui résistent à l'eau et aux lavages.

On sait encore que les soies artificielles cellulosiques, par exemple, traitées par la formaldéhyde en présence d'un agent de condensation ou d'un déshydratant, forment des composés solides à l'eau. Le formol s'unit à la molécule de cellulose, pour donner *un produit de condensation résistant à l'eau* (probablement un formal de la cellulose). Il se produit sur la soie Viscose, un renforcement qu'on a appelé *sténosage*. La *soie sténosé* ainsi obtenue est solide à l'eau (1).

La réaction du formol sur les albumines, produit leur insolubilisation et donne des résultats semblables. D'après ces analogies, et suivant quelques réactions absolument typiques (2), il semble possible de rapprocher le groupe des matières cellulosiques colloïdales (à part l'Azote qui manque aux celluloses non nitrées et non amidées), de celui des *albumines*.

On obtiendrait alors la classification suivante :

1° *Albuminoïdes ne contenant que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène* (matières cellulosiques colloïdales et dérivés) (3).

2° *Albuminoïdes contenant de l'azote* (albuminoïdes proprement dits. — Albumoses et peptones).

Ces dernières matières albuminoïdes se classent généralement en Albumines végétales et Albumines animales.

Parmi *les Albumines végétales*, on peut citer les suivantes :

Glutens (gluten fibrine, gliadine, mucédine, maïsine... etc).

Caséines végétales (gluten-caséine, légumine... etc.).

Globulines végétales correspondant aux globulines animales (conglutines et globulines des courges, du ricin, du chanvre, de la noix de Para... etc.).

Les Albumines animales se subdivisent en :

Albumine de l'œuf ou ovalbumine et sérum-albumine.

Globulines (vitelline, myosine, sérum-globuline, substances fibrinogènes... etc.).

Fibrines (fibrine du sang).

Albuminoïdes coagulées.

Substance amyloïde.

Acidalbumines.

Alcali-Albumines.

Albumoses et *Peptones.*

Protéides (hémoglobines, oxyhémoglobines, nucléines, caséines, mucine, chondrine... etc.).

Albumoïdes (kératine, élastine, fibroïne et séricine...).

Gélatines.

Substances spongieuses (spongine, conchioline, byssus, cornéine, spirographine... etc.).

La liste de toutes les matières albuminoïdes est considérable (4) et nous avons donné ci-dessus les principales. Nous étudierons dans la suite leurs applications industrielles comme matières plastiques.

(*A Suivre*).

---

(1) X. Eschalier. — (Br. français 374724. — 20 juin **1907** et addition). — Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes par le formaldéhyde.

(2) On sait que l'urine des herbivores contient de l'acide hippurique. Ce composé et son groupe benzoyl, ont surtout pour origine les lignocelluloses des diverses plantes fourragères digérées par les animaux.

Il semble que l'on puisse considérer les groupes cyclohexéniques et $CO - CH^3$ de la lignone, comme subissant les transformations qui produisent ce composé, dans les phénomènes de métabolisme animal. (Meissner et Scheppard, Stretzer, Weiske).

L'acide hippurique a été trouvé d'autre part dans les produits de décomposition des albuminoïdes, on peut de ce fait voir un point d'analogie.

(3) E. Fouard — (*C. R.*, CXLVI, 979-981, **1908**). — Sur les propriétés de l'amidon, en rapport avec sa forme colloïdale. — Un essai de congélation d'une solution neuve a montré que son abaissement cryoscopique est nul.

(4) A. Bellocq — (*A. ch. anal.*, VII, 376, **1902**). — Différentes sortes d'albumines.

J. Effront. — (*Moniteur Scientifique*, p. 241, **1902**). — Différenciation des albuminoïdes.

A. Bylterist. — (*A. ch. anal*, **1901**, VI, 241-243). — Différentiation des albumines, des syntonines, des albumoses et des peptones musculaires.

DOSAGE DES ACIDES MINÉRAUX DANS LE VINAIGRE

Par **M. F. Repiton.**

Nous lisons, dans le numéro du *Moniteur Scientifique* de janvier **1909**, p. 42, une méthode de dosage des acides minéraux dans le vinaigre, publiée dans le *Journal of the Society of Chemical Industry*, par MM. F.-W. Richardson et J.-L. Bowen.

Ce procédé nous semble compliqué et ne devoir pas conduire à des résultats plus précis que celui, bien simple, que nous employons, depuis longtemps, à notre entière satisfaction, dans nos laboratoires.

Quels peuvent être les acides minéraux adultérants dans le vinaigre?

Nous n'avons jamais trouvé que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

L'acide phosphorique dont parlent les auteurs que nous citons ne peut exister que dans les cendres des vinaigres de malt et de bière ; dans les vinaigres de vin, malgré la phosphatation de la vendange, il ne peut y en avoir que des traces et, dans les deux cas, ce ne serait pas à l'état d'acide libre, mais de sels phosphatés.

Voici notre marche analytique :

1° Nous déterminons le titre oxymétrique total par titration du vinaigre au moyen d'une liqueur de sucrate de calcium (1), soit α l'acidité trouvée en acide acétique $CH^3 - CO^2 - H$ (*Indicateur phénolphtaléine*).

S'il s'agit de vinaigre blanc, rien de plus facile, mais il est, également, facile d'opérer avec un vinaigre coloré ; il suffit de diluer la prise d'essai avec de l'eau distillée bouillie, jusqu'à obtention d'une masse liquide très peu colorée (2) ;

2° Nous déterminons, ensuite, le titre oxymétrique total en saturant une quantité connue du vinaigre par la soude, en excès, et en distillant dans un courant de vapeur d'eau, après avoir introduit par le tube de sûreté une certaine quantité d'acide phosphorique sirupeux (PO^4H^3).

Nous maintenons la distillation jusqu'à la réaction neutre (au tournesol) du distillatum, à l'extrémité du réfrigérant.

La titration oxymétrique d'une partie aliquote du filtratum, par le sucrate de calcium (indicateur phénolphtaléine) nous donne, en acide acétique $CH^3 - CO^2 - H$ une nouvelle valeur, ramenée, par le calcul, au même volume ou au même poids de vinaigre, de la prise d'essai.

Soit A cette valeur.

Si $A = \alpha$, il y a probabilité que le vinaigre ne contient point d'acides libres minéraux (3).

Si il y a une différence, dans une partie du filtratum, on recherchera l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique et on en fera le dosage, très facile, par gravimétrie ; on retranchera cette valeur, transformée en acide acétique $CH^3 - CO^2 - H$ de la valeur totale de cet acide.

Notre méthode consiste donc à distiller une grande quantité de vinaigre saturé par l'acide azotique par l'acide phosphorique sirupeux (procédé de Frésénius) dans un courant de vapeur d'eau.

L'acide phosphorique déplaçant l'acide acétique et l'acide chlorydrique et, aussi, l'acide sulfurique on trouvera ces acides minéraux dans le filtratum et dans le résidu.

Il n'y a pas à craindre que l'acide PO^4H^3 se déplace lui-même.

Cet inconvénient n'existe pas, avec notre méthode, tandis que, dans la méthode de MM. Richardson et Bowen, en traitant les cendres, dans lesquelles l'acide phosphorique est neutralisé en la totalité de ses trois hydrogènes, par un excès de SO^4H^2 N/10, on met nécessairement en liberté trois hydrogènes actifs qui viennent fausser les titrations oxymétriques, car ni phénolphtaléine, ni tournesol de ne se conduisent nettement comme mono ou bibasique dans un pareil milieu.

---

(1) La soude ou la potasse avec phénolphtaléine marchent moins bien, les acétates alcalins moins rigoureusement neutres que celui de calcium, et le virage étant moins net.

(2) Avoir soin d'ajouter 20 centimètres cubes d'alcool neutre, dans chaque opération oxymétrique, de façon à dissoudre la phénolphtaléine et obtenir le maximum de netteté.

(3) PO^4H^3 entraînant presque la totalité des acides HCl et SO^4H^2, ces acides minéraux seront déplacés par PO^4H^3. En traitant le résidu de la distillation par les réactifs voulus, on peut se rendre compte qu'il n'y a plus d'acides HlC et de SO^4H^2.

Il sera bien facile de rechercher l'acide phosphorique dans les centres d'une prise d'essai de vinaigre. Mais, pour cette recherche, il convient de traiter le vinaigre par un excès de carbonate calcique, d'évaporer à sec, d'incinérer, de reprendre par l'acide azotique, saturer par l'ammoniaque et de traiter par solution citromagnésienne.

En résumé, notre méthode consiste à faire, sur une grande quantité de vinaigre, saturé par NaOH, une distillation par l'acide phosphorique, dans un courant de vapeur d'eau [1].

Nous terminerons en manifestant notre surprise de lire que les auteurs précités n'ont pas pu faire un dosage exact de l'acide acétique $CH^3 - CO^2 - H$ en présence d'acide sulfurique [2].

Une opération oxymétrique totale dans une prise d'essai, puis un dosage gravimétrique de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum auraient vite conduit à la détermination quantitative des acides de $CH^3 - CO^2 - H$ et de SO^4H^2.

L'inconvénient sérieux du procédé de MM. Richardson et Bowden c'est l'incinération qui, nécessairement, transforme en carbonates une quantité non négligeable de sulfates et de chlorures en présence, surtout d'un excès d'un acide du carbone tel que $CH^3 - CO^2 - H$.

---

(1) NaOH doit être exempte de CO^2 et colorée au tournesol qui doit conserver la teinte bleu foncé. La solution de NaOH doit être concentrée.

(2) Le méthylorange a, en effet, un virage peu net, en présence d'une masse d'acide acétique pour une quantité infime de SO^4H^2.

SUR L'ANALYSE DU MÉTOL COMMERCIAL

(SULFATE DE MÉTHYLPARAMIDOPHÉNOL)

Par M. **Auguste Nicolle.**

Le métol (sulfate de méthylparamidophénol) breveté en 1891, par la maison Hauff, est employé en photographie, comme développateur surtout pour les papiers au bromure d'argent et les pellicules cinématographiques.

Dans ces dernières années, quelques fabricants ont vendu sous des dénominations variées, et comme substituts du métol, du sulfate de méthylparamidophénol renfermant des impuretés en grande quantité, surtout du sulfate de paramidophénol non méthylé.

Ce qui a justifié l'emploi du métol, c'est la conservation facile de ses solutions, permettant de développer un grand nombre d'épreuves sans renouvellement du bain.

Le sulfate de paramidophénol non méthylé ne jouit pas des mêmes propriétés, il s'altère rapidement et le bain ne peut développer qu'un nombre d'épreuves très restreint. Il est donc d'un grand intérêt pour le consommateur de pouvoir apprécier la pureté du produit qu'il emploie ; l'impureté se traduisant par une dépense supplémentaire malgré le prix d'achat plus bas de ces succédanés ou substituts.

Il faut tout d'abord s'assurer que le produit ne renferme pas de substances minérales (sulfite de soude, etc.), en quantité sensible, et une simple calcination permettra d'apprécier cette impureté. Les produits purs commerciaux ne renferment pas au-delà de 0,50 % de matières minérales.

Pour la recherche du paramidophénol non méthylé, j'ai trouvé une réaction très simple permettant de le déceler jusqu'à un pour cent et même au-dessous. Cette réaction est basée sur les deux propriétés suivantes :

1° Le sulfate de méthylparamidophénol cristallisé se dissout très facilement et complètement dans deux à trois fois son poids d'acide chlorhydrique concentré et pur.

2° Les sels de paramidophénol non méthylés sont complètement insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il sera donc très facile d'apprécier la pureté du produit en agitant, dans un tube à essai, un gramme environ de matière avec deux à trois centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur concentré. Si après quelques minutes le produit n'est pas complètement dissous et qu'il reste un trouble, cela indique que le développateur est impur et renferme du paramidophénol.

ALCALOÏDES

Contribution à la connaissance des alcaloïdes et des principes amers de la racine de Colombo

Par **M. K. Feist.**

(*Archiv der Pharmazie*, CCXLV, p. 586-637).

La *Jateorrhiza palmata*, arbrisseau de la famille des Ménispermacées, provenant des côtes de l'Afrique orientale, fournit la racine de Colombo appréciée depuis des siècles comme médicament. Le premier corps cristallisé, qui en a été isolé, est un principe amer, la colombine que Wittstock (1) découvrit en 1830 et qu'étudièrent après lui G. Rose (2), Liebig (3) et en 1849. C. Bödeker (4). La Colambine a été encore étudiée par Lebourdais (5), E. Paterno et Oglialoro (6) et par Dusquesnel (7).

E. Paterno et A. Oglialoro ont de plus trouvé, en purifiant la colombine, une combinaison très peu soluble dans l'alcool et incolore, possédant un point de fusion plus élevé que celui de la colombine.

C. Bödeker découvrit dans ses recherches sur la colombine un nouveau produit, à caractère acide, qu'il appela « acide colombique » il trouva ensuite un corps azoté qu'il considéra comme de la berbérine, en raison de la ressemblance de ses propriétés et de la concordance de ses analyses avec celles que Th. Fleitmann (8) avait donnée pour la berbérine. La berbérine devait donc être combinée à l'acide colombique dans la racine de Colombo.

Les résultats de C. Bödeker passaient pour tellement certains, que, A. Kremel (9), 40 ans plus tard, indiqua une méthode de dosage de la Colombine et de la Berbérine dans la racine de Colombo, à l'aide d laquelle E. Bocchïola (10) dosa aussi les deux produits. A. Kremel retira ainsi de la solution aqueuse de l'extrait alcoolique environ 20 °/0 d'un composé cristallisé, formé de prismes incolores et d'un aggrégat de cristaux colorés du jaune au brun. Les cristaux colorés se dissolvaient par traitement à l'ammoniaque, tandis que les cristaux incolores restaient. Il considéra comme vraisemblable que ceux-ci n'étaient pas formés exclusivement de Colombine, mais renfermaient en outre un sel de Berbérine, ou peut-être un autre alcaloïde.

En 1896, A. Hilger (11) chercha à simplifier l'obtention de la colombine et de l'acide colombique à partir de la racine de Colombo et à établir les caractéristiques chimiques de ces constituants.

Jusqu'en 1902, la racine de Colombo, a été considérée, en même temps, qu'un grand nombre d'autres plantes, comme renfermant de la berbérine, A. M. Gordin (12) réussit cependant à démontrer alors que cette opinion n'était pas justifiée pour différentes plantes et surtout pour la racine de Colombo. J. Gadamer (13) entreprit aussi la même année l'étude de la racine. Le résultat de son travail l'a amené aux conclusions suivantes :

1. « La racine de Colombo renferme au moins deux alcaloïdes du genre de la berbérine mais nullement identiques à cette dernière.
2. Les alcaloïdes du Colombo sont colorés en jaune et se transforment par réduction en dérivés hydrogénés incolores, qui contrairement à la substance primitive peuvent être extraits avec de l'éther.
3. La Berbérine ne se trouve pas dans la racine de Colombo.
4. Les alcaloïdes du Colombo sont, comme la Berbérine, des bases quaternaires, se transformant par réduction en dérivés hydrogénés tertiaires. »

L'étude plus approfondie des alcaloïdes cités au § 1, qui ont reçu plus tard les noms de « Colombamine » et de « Jateorrhizine » a été confiée par Gadamer d'abord à M. E. Günzel (14), pharmacien, pris à moi-même.

Mes travaux ont surtout consisté à établir les formules empiriques et, si c'était possible, les formules de constitution des alcaloïdes découverts par J. Gadamer. En même temps, j'ai étudié de la même façon un troisième alcaloïde, que j'ai trouvé dans le cours de ces recherches et que j'ai décrit sous le nom de « Palmatine ». En outre, je n'ai pu négliger aussi les autres constituants de la racine de Colombo la colombine et l'acide colombique, car dans mes recherches j'ai rencontré un principe amer qui avait avec eux beaucoup d'analogie (15).

Partie théorique.

Les alcaloïdes de Colombo sont très voisins de la Berbérine et par suite aussi des alcaloïdes du corydalys, dont la constitution est établie d'une façon assez certaine par des recherches approfondies.

La connaissance de ces alcaloïdes et de leurs produits de dédoublement facilite beaucoup l'étude des bases du Colombo. Les travaux sur ces alcaloïdes ont été pour la plupart publiés dans les *Archiv. der Pharmazie*, de sorte qu'il est inutile d'en faire une nouvelle description.

(1) *Poggendorf's Annalen*, XIX, 298. — (2) *Poggendorf's Annalen*, XIX, 441.
(3) *Poggendorf's Annalen*, XXI, 30.— (4) *Annal*, LXIX, 37. — (5) *Ann. de Physique et de Chimie*, LXVII.
(6) *Berichte*, XII, I, 685 (**1879**). — (7) *Jahresbericht der Pharmazie*, XXI, 64 (**1886**).
(8) *Annal*, LIX, 160. — (9) *Jahresbericht der Pharmazie*, **1887**, 471.
(10) *Chem. Centrabl.*, **1891**, I, 110. — (11) *Zeitschrift d. Allgem. österr. Apotheker-Vereins*, **1896**, 8.
(12) *Archiv. der Pharmazie*, CCXL, 146 (**1902**). — (13) *Archiv. der Pharmazie*, CCXLI, 450 (**1902**).
(14) *Archiv. der Pharmazie*, CCXLIV, 257 (**1906**).
(15) E. Paterno et A. Oglialoro ont peut-être eu déjà sous la main ce principe amer, à l'état impur. Peut-être aussi le composé incolore observé par A. Kresnel n'est-il pas autre chose.

I. — Colombamine et Jateorrhizine.

Des alcaloïdes découverts par J. Gadamer, la colombamine se trouve dans la racine en plus forte proportion ; la Jateorrhizine est en quantité plus faible. Günzel a donné à l'iodure de colombamine la formule empirique : $C^{21}H^{22}AzO^{5}.I$ que j'ai pu confirmer. Pour l'iodure de Jateorrhizine, j'ai établi la formule : $C^{20}H^{20}AzO^{5}.I$ (1). La composition des autres sels des deux bases, que j'ai analysés, concorde avec ces formules. Tous les sels des bases ont une grande analogie avec ceux de la Berbérine au point de vue de la forme, de la couleur et de la solubilité. Si l'on compare leurs formules, par exemple, celles des iodures avec celle de l'iodure de Berbérine, on peut déjà prévoir la possibilité que les deux bases se rattachent au même noyau que la Berbérine. La comparaison suivante montre ce fait :

Iodure de Colombamine	$C^{21}H^{22}AzO^{5}$, I
Iodure de Jateorrhizine	$C^{20}H^{20}AzO^{5}$, I
Iodure de Berbérine	$C^{20}H^{18}AzO^{4}$, I

L'iodure de Berbérine a la formule rationnelle :

$$C^{17}H^{10}Az \,.\, I \left\langle \begin{matrix} (OCH^{3})^{2} \\ O^{2}CH^{2} \end{matrix} \right.$$

17 atomes de carbone de la Berbérine appartiennent à un noyau qui a la constitution :
C'est à ce noyau que les deux bases doivent être ramenées.

Az
|
X

Le nombre des atomes de carbone est insuffisant dans les deux pour pouvoir supposer 5 groupes méthoxyles ; il pourrait bien y avoir dans la colombamine un groupe dioxyméthylénique et 3 groupes méthoxyles, et dans la Jateorrhizine un groupe méthoxyle et 2 groupes dioxyméthyliques ; mais il faudrait diminuer la formule empirique de la colombine de 2 atomes et celle de la Jateorrhizine de 4 atomes d'hydrogène.

Les sels de la Jateorrhizine sont en général plus solubles que ceux de la Colombamine.

Pour la façon dont elles se comportent vis-à-vis des lessives étendues, les deux bases rappellent la déhydro-corybulbine, qui est facilement soluble en raison de son hydroxyle phénolique. Par suite on pouvait supposer que les deux alcaloïdes contiendraient un ou plusieurs hydroxyles phénoliques.

Dans cette hypothèse la Colombamine pouvait renfermer 4 groupes méthoxyles et un hydroxyle, la Jateorrhizine 3 groupes méthoxyles et 2 groupes hydroxyles, sans que la formule empirique exige aucune modification. Si cette hypothèse était justifiée, il devrait être possible de transformer les deux alcaloïdes par méthylation en un seul et même dérivé. Les recherches ultérieures ont tranché la question dans ce sens.

Günzel avait déjà indiqué la présence de 4 groupes méthoxyles ; j'ai obtenu le même résultat et j'ai établi la présence de 3 groupes méthoxyles dans la Jateorrhizine.

La preuve des hydroxyles phénoliques par acylation offrait de grandes difficultés ; elle réussit enfin par méthylation. Les formules empiriques des deux alcaloïdes devaient par suite être transformées : celle de l'iodure de colombamine :

$$C^{21}H^{22}AzO^{5} \,.\, I \quad \text{en} \quad C^{17}H^{9}AzI \left\langle \begin{matrix} (OCH^{3})^{4} \\ OH \end{matrix} \right.$$

et celle de l'iodure de Jateorrhizine :

$$C^{20}H^{20}AzO^{5} \,.\, I \quad \text{en} \quad C^{17}H^{9}AzI \left\langle \begin{matrix} (OCH^{3})^{3} \\ (OH)^{2} \end{matrix} \right.$$

Ces formules rationnelles concordent complètement avec celle de la Berbérine au point de vue du nombre des atomes de carbone dans le noyau.

Les éthers obtenus dans la méthylation, l'éther méthylique de la colombamine et l'éther diméthylique de la Jateorrhizine sont complètement identiques, de sorte que la colombamine doit être considérée comme l'éther monométhylique de la Jateorrhizine.

Les bases méthylées et leurs sels possèdent une plus grande analogie avec la berbérine que les bases mêmes.

Le caractère quaternaire de la Colombamine, qui est caractéristique pour la berbérine, avait été déjà rendu vraisemblable par Günzel qui avait préparé un polysulfure de composition :

$$(C^{21}H^{22}AzO^{5})^{2}S^{5}.$$

La Berbérine est de plus signalée comme susceptible de fournir des combinaisons avec l'acétone et le chloroforme et d'exister sous une pseudo-forme, le Berbérinal. J'ai pu transformer les bases méthylées en combinaisons analogues et très semblables aux précédentes. La Colombamine et la Jateorrhizine ne fournissent pas plus ces combinaisons que la déhydro-corybulbine (2) car elles renferment des hydroxyles phénoliques libres. L'hydroxyle phénolique libre de la Colombamine rend possible la formation d'un anhydride interne, une phénolbétaïne, qui a une grande ressemblance avec celui que donne la déhydro-corybulbaire.

(1) *Naturforscherversammbing*, Stuttgart, **1906**.
(2) *Archiv. der Pharmazie*, CCXL, 638 (**1903**).

La Berbérine quaternaire, colorée en jaune, se caractérise surtout par sa transformation par réduction en une base tertiaire incolore, la tétrahydro-berbérine. Celle-ci, contrairement à la berbérine, peut être séparée par les alcalis et extraite avec de l'éther. Cette propriété rapproche aussi de la berbérine la colombamine et la Jateorrhyzine comme leurs dérivés méthylés. Il se forme :

La Tétrahydro-Jateorrhizine.................................. $C^{20}H^{23}AzO^5$
La Tétrahydro Colombamine.................................. $C^{21}H^{25}AzO^5$
L'éther méttylique de la tétrahydro-colombamine .... }
L'éther diméthylique de la tétrahydro-Jateorrhizine .... } $C^{22}H^{27}AzO^5$

J. Gadamer [1] a réussi à dédoubler la tétrahydro-berbérine en deux composants actifs, la *l*- et la *d*-Canadines, ce qui lui a permis de tirer des conclusions importantes sur la constitution de la Berbérine. En raison de la grande analogie des deux alcaloïdes avec la Berbérine, on pouvait espérer obtenir aussi leur dédoublement. Je n'ai d'abord cherché qu'a dédoubler la tétrahydro-colombamine; cependant malgré de nombreux essais je n'ai pu y réussir, car je n'ai pas pu jusqu'à présent trouver la température de la transformation.

Tous les résultats prouvent par suite que les alcaloïdes du Colombo, la colombamine et la Jateorrhizine, renferment le même noyau que la Berbérine. Le dédoublement du noyau par oxydation devait ajouter à l'exactitude de cette hypothèse.

Dans l'oxydation, j'ai réussi à produire une décomposition pas trop profonde de la molécule. Je me suis arrêté, à la suite, des travaux de E. Schmidt [2] et de ses élèves, au procédé utilisé avec succès par Perkin jun [3] pour la Berbérine et par Dobbié et Lander [4] pour la Corydaline et dont l'emploi satisfaisant a été confirmé par O. Haars [5] pour la Corydaline, l'oxydation par le permanganate de potassium à froid. J'ai employé à cet effet les bases méthylées, parce qu'on devait supposer que les hydroxyles libres offraient des points d'attaque et auraient permis des décompositions plus profondes qu'on ne le voulait. Les produits essentiels ainsi obtenus correspondent à ceux de la Berbérine et de la corydaline. Avec la Berbérine, Perkin junior a obtenu l'acide ω-amido-éthyl pipéroxylcarbonique, ou son anhydride, la Noroxyhydrastinine :

Acide ω amido éthylpipéronylcarbonique

Noroxyhydrastinine

Avec la Corydaline, Dobbié et Lauder ont obtenu la corydaldine, un composé très caractéristique, que j'ai pu isoler aussi dans les produits d'oxydation des bases méthylées, en solution alcaline. La corydaldine à la condition suivante :

(1) *Archiv. der Pharmazie*, CCXXXIX, 648 (**1901**).
(2) *Archiv. der Pharmazie*, CCXV, 141 ; CCXXVIII, 604 ; CCXXIX, 631 , CCXXX, 287 ; CCXXXIII, 158.
(3) *Journ. of the chem. Soc.*, déc., **1890**.
(4) *Chem. Soc. Transact.*, **1894**, **1897**, **1899**, **1902**.
(5) *Archiv. der Pharmazie*, CCXLIII, 165 (**1905**).

Nous trouvons donc là déjà deux groupes méthoxyles ; il se peut que l'un des deux ait été formé par la méthylation. Les trois autres groupes méthoxyles doivent se trouver dans le résidu. Aussi ai-je pensé trouver, parmi les produits d'oxydation en solution acide, par analogie avec la berbérine et la corydaline, un acide o-phtalique qui devait contenir trois groupes méthoxyles (1). En fait, j'ai pu en isoler un corps qui paraissait être celui que je cherchais d'après son poids moléculaire et le dosage après titrage. La preuve définitive devait être fournie par le dosage des groupes méthoxyles ; mais les nombres obtenus étaient un peu trop faibles. J'ai alors supposé que l'acide n'était pas encore complètement pur. En essayant de le transformer en éther diméthylique pour le purifier, j'en ai obtenu une petite quantité presque inaltérée, tandis que la majeure partie restait gélatineuse et n'a pu être amenée à cristalliser.

Le résidu du dosage des méthoxyles donnait des réactions rappelant le pyrogallol ; j'ai par suite supposé que l'acide était un éther triméthylique de l'acide pyrogalloldicarbonique de composition :

CH
H^3COC — — C — COOH
H^3COC — — C — COOH
C
O
CH^3

On connaît déjà un acide pyrogalloldicarbonique sous le nom d'acide gallocarbonique. Je me suis efforcé de le préparer et de le transformer en éther triméthylique. J'y suis parvenu, d'ailleurs, après beaucoup de recherches. Le point de fusion de l'acide n'est pas très différent de celui que l'on obtient par oxydation ; mais sa forme est tout autre. Tandis que l'acide provenant de l'éther méthylique de la colombamine se présente en fines aiguilles, l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique cristallise en petites tables rhombiques.

Si, malgré ces différences, on démontrait que cet acide est identique à l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique, on obtiendrait deux produits d'oxydation analogues, isolés dans les mêmes conditions à partir de la berbérine et de la corydaline. L'éther méthylique de la colombamine (2) devrait avoir par suite la constitution :

CH^3
O
(d) CH CH CH — $COCH^3$
IV
C — CH
(c) H^3COC — I C II C III — C
(b) H^3COC — C Az — CH^2
H
C CH CH^2
O
CH^3
(a)

Si l'on établissait, au contraire, que l'acide n'est pas identique à l'éther triméthylique de l'acide

(1) Avec la berbérine et la corydaline on en a obtenu un avec deux méthoxyles, l'acide o-hémipinique :

CH
HC — — C — COOH
(c) (b) H^3COC — — C — COOH
C
O
CH^3 (a) (d)

(2) En tenant compte des considérations théoriques de Franz Faltis sur la berbérine, la corydaline, etc. (*Pharm. Post.*, XXXIX, 497-499, **1906**) j'ai attribué dans le noyau I aux méthoxyles la position *a*, *b*, *c* ou *a*, *b*, *d* et non *d*, *c*, *b* ou *d*, *b*, *a*.

gallocarbonique, il ne pourrait être en supposant que la colombamine est un analogue de la berbérine, qu'un éther triméthylique de l'acide oxyhydroquinonedicarbonique :

CH^3
O
C
HC — — C — COOH
H^3COC — — C — COOH
C
O
CH^3

L'éther méthylique de la colombamine aurait alors la constitution suivante :

CH^3
(d) O
CH^3 C
O
C CH CH IV — HC
C — $COCH^3$
(c) HC — C C — C
(b) H^3C . OC — I C II Az III — CH^2
C X
C CH CH^2
O
CH^3
(a)

Pour trancher cette question il est nécessaire de se procurer une quantité de matières premières suffisante pour entreprendre de nouvelles oxydations sur une plus grande échelle.

Jusqu'à présent je n'ai décrit qu'un procédé d'oxydation, l'emploi du permanganate de potassium à froid, qui m'a paru d'ailleurs fournir les meilleurs résultats et nécessiter le moins de produit ; cependant pour établir complètement la formule, il serait nécessaire d'employer aussi d'autres agents d'oxydation, principalement l'acide nitrique pour obtenir par analogie avec la berbérine et la corydaline, des corps qui dérivent des deux noyaux médians (II et III).

Les alcaloïdes du colombo, la colombamine et la jateorrhizine doivent vraisemblablement se rattacher à la même substance-mère de laquelle dérivent les bases ci-dessus citées.

J. Gadamer [1] tire cette dernière de l'hexahydrochrysène en remplaçant un groupe CH par un atome d'azote :

CH
CH CH^2 CH — CH
C — CH
CH — C CH — CH
CH — C CH — CH^2
CH^2 CH^2 CH^2
Hexahydrochrysène

CH
CH CH^2 CH IV — CH
C — CH
CH — I C II CH III — CH
CH — C Az — CH^2
CH CH^2 CH^2
Substance mère hypothétique

(1) *Ralenzgklopaedie d. ges. Pharmazie*, 2e édit., IV, p. 146.

Dans cette substance il faudrait remplacer 5 atomes d'hydrogène des noyaux I et IV par des groupes hydroxyles ou méthoxyles.

II. — Palmatine.

J. Gadamer a dit dans ses conclusions, § 1, sur les alcaloïdes de la racine de colombo : « La racine de colombo renferme au moins deux alcaloïdes semblables à la berbérine, mais nullement identiques à cette dernière. » Il avait ainsi exprimé qu'il pouvait très bien y avoir encore d'autres alcaloïdes dans la racine. En fait, j'ai réussi à en isoler encore un troisième alcaloïde, que j'ai désigné sous le nom de « Palmatine ». Celui-ci, comme les deux autres, se caractérise par sa grande facilité de cristallisation et ses sels sont même plus stables que ceux de la colombamine et de la jateorrhizine.

La Palmatine a encore une plus grande ressemblance avec la berbérine que les deux autres bases du colombo ; elle donne même la réaction caractéristique de la berbérine (formation d'une combinaison cristallisée avec l'acétone) que Gordin a employée en première ligne pour la recherche de la berbérine dans les plantes.

Gordin avait aussi appliqué cette réaction à la racine de colombo, sans pouvoir démontrer l'existence de berbérine ; J. Gadamer avait par contre obtenu un léger précipité. Gordin considère par suite la racine de colombo comme exempte de berbérine ; J. Gadamer, au contraire, tient comme possible la présence d'une petite quantité de ce corps. En réalité, le précipité observé par J. Gadamer se composait de la combinaison avec l'acétone de la palmatine.

Ces travaux montrent déjà que la quantité de palmatine dans la racine est variable et surtout très faible. Aussi n'en ai-je trouvé, à côté des autres bases, qu'une très petite quantité, de sorte que je ne dois décrire que très brièvement cet alcaloïde.

La palmatine donne encore, outre la combinaison acétonique, d'autres réactions employées par Gordin pour l'identification de la berbérine, aussi peut-on se demander si les deux alcaloïdes sont réellement différents. Je me propose d'élucider ce point dès que j'aurai suffisamment de matière.

La palmatine a une grande ressemblance avec la méthylcolombamine ou la diméthyl-jateorrhizine. Au début, après avoir obtenu 0,1 gr. d'alcaloïde j'avais pensé, comme l'avait indiqué J. Gadamer (1) à la suite de mes recherches, avoir trouvé un corps identique à cette dernière, de sorte que la palmatine devait être le troisième membre de la série homologue suivante :

Jateorrhizine	$C^{20}H^{20}AzO^5.OH$
Colombamine	$C^{21}H^{22}AzO^5.OH$
Palmatine	$C^{22}H^{24}AzO^5.OH$

Lorsque j'ai eu en ma possession une plus grande quantité d'alcaloïde, j'ai pu établir la différence de la palmatine avec la méthylcolombamine ou la diméthyljateorrhizine.

Au point de vue de la physiologie végétale, il était intéressant de trouver un corps complètement méthylé à côté de dérivés incomplètement méthylés de la même substance primitive, car d'après Pictet (2), les hydroxyles phénoliques sont toxiques pour les plantes et par suite sont méthylés. Dans la jateorrhizine et la colombamine la méthylation n'aurait par conséquent pas été suffisante.

Les analyses de l'iodure de palmatine conduisent à la formule empirique $C^{21}H^{22}AzO^6.I$. Par le dosage j'ai établi la présence de 4 méthoxyles, de sorte que la formule de la palmatine doit s'écrire : $C^{17}H^{10}AzO^2(OCH^3)^4.I$

La palmatine, comme la berbérine, n'est pas précipitée de ses sels par les alcalis étendus La lessive de potasse concentrée la transforme par contre en une forme qui paraît correspondre à la pseudo-berbérine. J'ai plus tard utilisé l'insolubilité de l'iodure de palmatine dans les lessives étendues, pour le séparer des iodures de colombamine et de jateorrhizine et pour en préparer de plus grandes quantités.

L'analogie de la palmatine et de la berbérine et son caractère de base quaternaire sont mis en évidence par le fait que dans la réduction elle se transforme en une base tertiaire incolore, la tétrahydropalmatine de composition : $C^{21}H^{52}AzO^6$. Celle-ci a une grande ressemblance avec la tétrahydrométhylcolombamine et n'en diffère que très peu dans son point de fusion.

On ne peut encore dire s'il existe une relation entre la palmatine d'une part, la colombamine et la jateorrhizine de l'autre, pas plus que si ces composés dérivent de la même substance-mère.

III. — Principes amers.

La découverte d'un nouveau principe amer (3) dans la racine de colombo m'a conduit à en faire aussi l'étude, et m'a permis de constater la différence entre ce nouveau corps, que j'ai désigné provisoirement sous le nom de « Principe amer II », et la colombine et l'acide colombique de Boedeker (4) et de Hilger (5), qui lui ressemblent.

Hilger a étudié le dernier la colombine et lui a assigné, d'après les analyses élémentaires, la formule : $C^{21}H^{24}O^7$. Le poids moléculaire n'avait pas été jusqu'à présent déterminé. Aussi ai-je immédiatement effectué cette détermination ; par l'emploi du chloroforme comme solvant j'ai obtenu des valeurs du poids moléculaire correspondant à la formule de Hilger.

Le poids moléculaire du principe amer II n'a pu jusqu'à présent être déterminé, en raison de son insolubilité dans la plupart des solvants, ni par l'ébullioscopie ni par la cryoscopie. Les deux principes amers peuvent être titrés, ce qui montre qu'ils possèdent, tous deux, n'étant pas acides, un caractère lactonique.

(1) *Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte*, Stuttgart, **1906**.
(2) *Pharm. Zeits.*, **1905**, 896.
(3) Comme je l'ai indiqué dans l'introduction, mes prédécesseurs ont pu avoir ce principe amer dans leurs mains sous une forme impure.
(4) *Annal.*, **LXIX**, 37 (**1849**).
(5) *Zeitschr. d. œsten. Apoth. Ver.*, **1896**, 8.

Le principe amer II aurait pu être identique à l'acide colombique ; il est cependant incolore et caractérisé par un grand pouvoir de cristallisation, tandis que Baedeker et Hilger ont décrit l'acide colombique, comme un corps jaune et amorphe.

Parmi les produits obtenus par cristallation à partir de l'extrait de la racine, je n'ai pas pu en trouver un possédant les propriétés de l'acide colombique. Je crois par suite qu'il ne se trouve pas dans la racine même et qu'il a dû se former à partir de la colombine dans le procédé employé par Baedeker et Hilger pour l'obtenir. Hilger indique même que la colombine se transforme en acide colombique quand on la chauffe avec les alcalis ou avec l'acide chlorhydrique, mais il n'a pas supposé que cet acide pouvait avoir été tout d'abord formé de cette façon.

Tout récemment la colombine a été de nouveau étudiée par Th Ulrich (1) et O. Ferey (2). Tous deux obtiennent des résultats qui diffèrent beaucoup de ceux de Hilger. En particulier, le poids moléculaire de la colombine trouvé par Th. Ulrich, avec le benzène comme solvant, est très différent de celui d'Hilger et du mien, obtenus avec du chloroforme. J'ai cherché moi aussi à déterminer le poids moléculaire à l'aide d'autres solvants (benzène, alcool, bromure d'éthylène), mais j'ai obtenu des valeurs tellement différentes qu'on ne peut rien en conclure. La cryoscopie, en présence d'acide acétique glacial, a fourni d'aussi mauvais résultats. En raison de la ressemblance du principe amer II et de la colombine, il est réellement possible que la colombine obtenue jusqu'à présent soit accompagnée du principe amer II. Peut-être cela expliquera-t-il des résultats aussi différents.

Cette question a déjà été l'objet de ma part d'une communication préliminaire (3) et j'ai réservé le droit d'une étude ultérieure à l'Institut pharmaceutique de Breslau.

Partie expérimentale.

1. — Extraction des alcaloïdes de la racine

J'ai tout d'abord employé le procédé décrit par E. Günzel (4) qui consiste à traiter l'extrait alcoolique, après avoir enlevé les substances mucilagineuses et le principe amer, la colombine, par l'iodure de potassium en solution aqueuse, ce qui précipite les alcaloïdes à l'état d'iodures peu solubles. Du mélange des iodures, on sépare la colombamine de la base « B » par cristallisation fractionnée.

Au cours de mes recherches cette dernière base a reçu le nom de « Jateorrhizine ».

Comme matières premières j'ai employé d'une part la racine coupée en lamelles, dont l'extrait a été traité suivant les données de Günzel et, d'autre part, un extrait alcoolique préparé par J.-D. Riedel de Berlin. Ce dernier extrait s'est montré comme le plus riche en alcaloïdes des nombreux échantillons essayés et de provenances diverses. Le meilleur rendement a été cependant fourni par l'extrait que j'avais préparé moi-même. Le traitement de ce dernier a été enfin simplifié lorsque je me suis aperçu que les alcaloïdes et les principes amers pouvaient être séparés par cristallisation. Seules les dernières eaux-mères ont été précipitées par l'iodure de potassium, après avoir été étendues avec de l'eau et filtrées (5).

Les produits naturels obtenus par cristallisation seront décrits au § 6.

Du précipité formé par l'iodure de potassium, on a séparé l'iodure de colombamine de celui de jateorrhizine par le procédé de Günzel.

2. — Colombamine et ses sels

Iodure de colombamine : $C^{21}H^{22}AzO^5I$.

L'iodure de colombamine répond aux données de Günzel : couleur orangée, fines aiguilles, de saveur amère et d'un pouvoir colorant intense. Son point de fusion est de 224°, avec décomposition. Pour l'analyse il a été dissous dans l'eau bouillante ; la solution a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour décomposer les periodures qui ont beaucoup de tendance à se former. Les fines aiguilles ainsi obtenues avaient une coloration plus faible, mais possédaient le même point de fusion.

Le dosage de l'iode a été effectué par la méthode de Carius :

0,1845 gr. ont perdu à 100° 0,0015 ; 0,1830 gr. de substance desséchée ont fourni 0,0888 gr. d'AzI = 26,2 °/₀ I.

On a choisi la méthode de Carius parce qu'il est difficile de séparer quantitativement l'iodure d'argent formé dans le traitement de l'iodure de colombamine par le nitrate d'argent.

L'analyse élémentaire de l'iodure séché à 100° a donné les résultats suivants :

1. 0,1400 gr. ont fourni 0,058 H^2O = 4,7 °/₀ H et 0,257 CO^2 = 50,1 °/₀ C.
2. 0,1946 gr. ont fourni 0,0759 gr. H^2O = 4,4 °/₀ H et 0,366 gr. CO^2 = 50,5 °/₀ C.
3. 0,1971 gr. ont fourni 0,0796 H^2O = 4,5 °/₀ H et 0 3682 gr. CO^2 = 50,95 °/₀ C.

Dosage du méthoxyle par la méthode de Reisel :

0,2240 gr. ont fourni 0,3943 AgI = 23,2 °/₀ (OCH^3) :

	Trouvé					Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^5$. I
	1	2	3	4	5	
I	26,2	—	—	—	—	25,6
H	—	4,7	4,4	4,5	—	4,5
C	—	50,1	50,5	50,95	—	50,9
OCH^3	—	—	—	—	23,2	25,0 pour 4 (OCH^3)

(1) *Zeitschr. d. œster. Apoth. Ver.*, **1907**, 87. — (2) *Zeitschr d. œster. Apoth. Ver.*, **1907**, 103
(3) *Zeitschr d. œster. Apoth, Ver.*, **1907**, 137. — (4) *Archiv. der Pharmazie*, CCXLIV, 257 (**1906**).
(5) On ne peut dire ici si le procédé est applicable à toutes les sortes de racines de colombo du commerce.

L'iodure de colombamine renferme aussi peu d'eau de cristallisation que l'iodure de Berbérine. La faible perte de poids doit être attribuée à de l'eau mécaniquement retenue. Les résultats d'analyses concordent avec la formule calculée. Günzel a trouvé pour la teneur en carbone de l'iodure un nombre trop faible ; il attribue ce fait à la présence possible de periodures et de jateorrhizine.

D'après mes observations, l'iodure de colombamine renferme une très faible quantité d'eau qu'elle perd après une longue dessiccation à 100° et mieux dans le vide à 100°. C'est vraisemblablement la cause de la différence obtenue par Günzel pour la proportion de carbone, car il a trouvé aussi une teneur en hydrogène trop forte.

Peut-être aussi les produits analysés par Günzel étaient-ils accompagnés de palmatine qui ressemble beaucoup à la colombamine et renferme un peu moins de carbone.

Le dosage du méthoxyle concorde avec celui de Günzel et correspond à 4 groupes OCH^3.

Le chlorure et le nitrate se prêtent encore mieux que l'iodure aux analyses, en raison de leur plus faible molécule et de leur plus facile combustion.

Chlorure de colombamine : $C^{21}H^{22}AzO^5Cl$.

Il a été obtenu en traitant l'iodure exempt de periodures par le chlorure d'argent comme l'indique Günzel. On agite dans ce but l'iodure de colombamine avec de l'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on chauffe avec du chlorure d'argent en excès jusqu'à ce qu'une prise d'essai produise avec le chlorure d'or une coloration non pas brune, mais jaune. On filtre ensuite pour séparer l'iodure et le chlorure d'argent et la solution est évaporée et soumise à la cristallisation.

On obtient ainsi le chlorure de colombamine sous deux formes :

1. Prismes brun jaune ;
2. Fines aiguilles jaunes.

Le point de fusion des deux formes cristallines n'est pas net. Les prismes brun jaune fondent à 184° et les aiguilles jaunes à 194° avec décomposition. Par cristallisation on peut transformer l'une des formes dans l'autre. Leur différence tient à la proportion d'eau comme l'à déjà montré Günzel.

Les analyses ci-dessous ont été faites avec les prismes brun jaune :

1. 0,1688 gr. ont perdu à 100° 0,0293 gr. = 17,3 % H^2O.
   0,1395 gr. du produit sec ont fourni, par la méthode de Carius 0,0503 AgCl = 8,9 % Cl.
2. 0,1735 gr. ont perdu à 100° 0,0297 = 17,1 % H^2O.
   0,1439 gr. de produit sec ont fourni 0,0515 gr. AgCl = 8,9 % Cl.
3. 0,2072 gr. ont perdu à 100° 0,0342 = 16,5 % H^2O.

Par dessiccation à 100° le chlorure de colombamine a pris une coloration assez foncée ; il était, par suite, à craindre qu'une décomposition ne se soit produite déjà à cette température. Pour trancher cette question, on a fait un deuxième dosage d'humidité dans le vide. Le chlorure, finement pulvérisé, a été maintenu dans l'exsiccateur jusqu'à poids constant. Le changement de coloration a été le même que par dessiccation à 100° :

4. 0,1936 gr. ont perdu 0,0342 gr. = 16,0 % H^2O :

	Trouvé 1	2	3	4	Calculé pour ($C^{21}H^{22}AzO^5$. Cl + 4,5 H^2O)
H^2O	17,3	17,1	16,5	16,0	16,7

	Trouvé 1	2	Calculé pour ($C^{21}H^{22}AzO^5$. Cl)
Cl	8,9	8,9	8,8

Günzel avait supposé, par ses analyses, 4 molécules d'eau de cristallisation ; il avait obtenu des résultats semblables aux miens pour le chlore.

Il était encore possible que le chlorure de colombamine renferme une plus grande quantité d'acide chlorhydrique qu'il perdrait par exemple dans la dessiccation. Pour le rechercher, j'ai fait un dosage de chlore sur le chlorure séché à l'air, renfermant de l'eau de cristallisation, et j'ai obtenu les résultats suivants :

0,191 gr. ont fourni 0,0588 gr. AgCl = 7,6 % Cl :

	Trouvé	Calculé pour ($C^{21}H^{22}AzO^5$. Cl + 4,5 H^2O)
Cl	7,6	7,3

On ne peut, par suite, supposer la présence d'acide chlorhydrique et il s'agit bien du chlorure de colombamine correspondant à l'iodure.

Ici aussi, j'ai fait les dosages de chlore par la méthode de Carius pour pouvoir séparer complètement le chlorure d'argent.

Le chlorure a été ensuite employé à la préparation des sels doubles d'or et de platine qui ont été obtenus en vue de la détermination de la grandeur moléculaire de la colombamine par des dosages d'or et de platine. Cela n'a pas été possible avec le sel d'or qui n'a pas pu être obtenu suffisamment pur, en raison de son insolubilité.

Sel d'or de la colombamine.

On l'a obtenu en traitant une solution, acidulée par l'acide chlorhydrique, de chlorure de colombamine par une solution de chlorure d'or en excès. Il forme une poudre brun cannelle, presque insoluble

dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool. Avec beaucoup d'alcool, on obtient de fines aiguilles fondant à 220° avec décomposition.

Sel de platine de la colombamine : $(C^{21}H^{22}AzO^5Cl^2)\,PtCl^4$.

Le sel de platine a été préparé comme celui d'or. Il forme une poudre jaune, presque insoluble dans l'eau. Son point de fusion est de 238°, avec décomposition.

Dosage du platine :

1. 0,213 gr. du sel double desséché à 100° ont fourni 0,0371 gr. Pt = 17,4 %.
2. 0,294 gr. du sel double desséché à 100° ont fourni 0,0525 Pt = 17,4 % :

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $(C^{21}H^{22}AzO^5Cl)^2\,PtCl^4$
Pt	17,4	17,4	17,0

Les analyses du sel de platine concordent donc avec la formule établie.

En raison de sa facile combustion, le nitrate devait se prêter encore mieux à l'analyse élémentaire.

Nitrate de colombamine $(C^{21}H^{22}AzO^5AzO^3 + 2\ 1/2\ H^2O)$.

La préparation du nitrate offrait des difficultés parce que l'iodure d'argent ne se précipite pas quand on traite l'iodure par le nitrate d'argent sans aciduler par l'acide azotique, mais reste dissous à l'état colloïdal. D'autre part, l'acide azotique ajouté produit une décomposition profonde.

O a finalement réussi à séparer l'iodure d'argent en agitant avec de la farine fossile qui nécessite l'emploi d'une trace d'acide nitrique seulement.

En évaporant la solution, le nitrate se forme en aiguilles jaune citron, assez solubles dans l'alcool et dans l'eau. Il fond à 232°, avec projection.

Les analyses ont fourni les résultats suivants :

1. 0,1997 gr. ont perdu à 100° 0,0194 gr. = 9,5 % H^2O.
2. 0,1612 gr. ont perdu à 100° 0,0150 gr. = 9,3 :

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $(C^{21}H^{22}AzO^5 + 2\ 1/2\ H^2O)$
H^2O	9,5	9,3	9,5

3. 0,1462 gr. de nitrate anhydre ont fourni 0,0703 gr. H^2O = 5,3 % H et 0,3149 gr. CO^2 = 58,7 % C :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{21}H^{22}AzO^5.\ AzO^3)$
H	5,3	5,2
C	58,7	58,6

L'analyse du nitrate concorde donc avec la formule établie.

Sulfate acide de colombamine.

Le sulfate acide de colombamine a été obtenu comme le nitrate, en traitant l'iodure par le sulfate d'argent avec addition d'un peu d'acide sulfurique. L'argent en excès a été enlevé par l'hydrogène sulfuré.

On obtient, comme dans la préparation du sulfate de Berbérine, le sel acide, parce qu'il est beaucoup moins soluble que le sel neutre.

Il forme des prismes jaunes fondant à 222° avec décomposition.

Tétrahydro-colombamine : $C^{21}H^{25}AzO^5$.

Pour transformer la colombamine quaternaire en dérivé tétrahydrogéné tertiaire, j'ai d'abord employé, selon les indications de Günzel, l'iodure de colombamine. Dans ce but, ce dernier a été dissous dans l'eau bouillante, traité par du zinc en limailles, de l'acide acétique et de l'acide sulfurique étendu et chauffé jusqu'à ce que le liquide soit devenu incolore. On l'a ensuite filtré pour séparer le zinc.

Pendant la filtration, il s'est produit dans le filtrat un précipité incolore, cristallin, qui a encore augmenté par refroidissement.

Sans se préoccuper d'abord de ce précipité, on saturait le liquide avec de l'ammoniaque et on essorait le précipité formé avec le précédent. Le liquide était agité plusieurs fois avec de l'éther et ce dernier, distillé. On obtenait ainsi des lamelles qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présentaient incolores et fondaient à 144°.

La majeure partie du produit de réduction se composait cependant de ce composé cristallin qui se comportait tout à fait autrement que le composé obtenu par extraction ; il était presque insoluble dans l'éther et difficilement soluble dans l'alcool Il fondait à 220° avec décomposition. Il ne pouvait donc pas être de la tétrahydro-colombamine. L'explication de ce fait devait être donnée par l'analyse élémentaire :

0,1793 gr. du composé desséché à 100° ont fourni 0,0650 gr. H^2O = 4,1 % H et 0,3214 gr. CO^2 = 18,9 % C.

Les nombres obtenus concordaient à peu près avec ceux de l'iodure de colombamine qui contient 4,5 % d'H et 50,9 % de C., mais ils ne pouvaient s'appliquer qu'à l'iodure de tétrahydro colombamine, car le composé était incolore.

Un essai ultérieur a montré que ce produit renfermait, en effet, de l'iode ; le dosage, par la méthode de Carius, a donné les résultats suivants :

0,1788 gr. du composé sec ont fourni 0,0852 gr. AgI = 25,7 % I :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{21}H^{25}AzO^{5}.\ HI)$
I	25,7	25,4

On ne pouvait donc douter qu'il s'agit bien de l'iodure de tétrahydro-colombamine, qui n'est pas décomposé par l'ammoniaque.

Un essai pour séparer la base par traitement à l'ammoniaque alcoolique a échoué, aussi l'iodure est resté inaltéré.

Pour isoler la base libre à partir de l'iodure, il est par suite nécessaire de le transformer d'abord en sulfate à l'aide du sulfate d'argent en solution aqueuse et de décomposer ensuite ce sel par l'ammoniaque.

Dans de nouvelles préparations de tétrahydrocolombamine, j'ai employé le nitrate de colombamine qui m'a fourni des rendements quantitatifs.

La tétrahydrocolombamine se prête encore mieux que les sels de colombamine en raison de son faible poids moléculaire, à l'établissement de la formule empirique.

Pour déterminer la grandeur moléculaire, j'ai immédiatement préparé le sel de platine de la tétrahydrocolombamine qui a été aussi décrit par Günzel.

Sel de platine de la tétrahydro-colombamine : $(C^{21}H^{25}AzO^{5})^{2}H^{2}PtCl^{6}$.

On l'a obtenu de la même façon que le sel d'or de la colombamine. Il forme une poudre presque insoluble, jaune gris, fondant à 228° avec décomposition.

Le dosage du platine dans le sel double sec a donné les résultats suivants :

0,2011 gr. ont fourni 0,035 gr. Pt = 17,4 % :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{21}H^{25}AzO^{5})^{2}\ H^{2}PtCl^{6}$
Pt	17,4	16,9

Ce résultat concorde avec la formule établie, d'autant plus qu'il faut observer que le sel de platine, en raison de son insolubilité, ne peut être purifié par cristallisation.

Dans les analyses ci-dessous j'ai employé la base libre qui se présente anhydre.

a) Analyses élémentaires :

1. 0,1746 gr. ont fourni 0,0961 gr. $H^{2}O$ = 6,2 % H et 0,435 gr. CO^{2} = 68,1 % C ;
2. 0,1605 gr. ont fourni 5,0945 gr. $H^{2}O$ = 6,6 % H et 0,4015 gr. CO^{2} = 68,2 % C.

b) Dosages de méthoxyles par la méthode de Zeisel :

1. 0,2270 gr. ont fourni 0,542 gr. AgI = 31,4 % OCH^{3} ;
2. 0,1478 gr. ont fourni 0,3696 gr. AgI = 35,0 % OCH^{3} :

	Trouvé				Calculé pour $C^{21}H^{25}AzO^{5}$ et $4(OCH^{3})$
	1	2	3	4	
H	6,2	6,6	—	—	6,8
C	68,1	68,2	—	—	67,9
OCH^{3}	—	—	31,5	3,50	33,4

Les analyses élémentaires de la tétrahydrocolombamine confirmaient également la formule établie pour la colombamine et montraient que la colombamine s'était transformée en tétrahydre-colombamine avec trois atomes d'hydrogène de plus, d'une façon analogue à la transformation de la berbérine en tétrahydroberbérine.

La présence de 4 OCH^{3} dans la colombamine se trouve de nouveau confirmée ici.

Günzel a trouvé une teneur en carbone trop élevée. Je ne puis expliquer ce fait.

Sulfate de tétrahydro-colombamine. — On l'obtient en dissolvant la tétrahydrocolombamine dans l'acide sulfurique étendu, chaud. Par refroidissement, il cristallise en aiguilles blanches, brillantes, assez peu solubles dans l'eau froide.

Chlorure de tétrahydro-colombamine. — Ce chlorure, déjà décrit par Günzel est préparé comme le sulfate. Il forme une poudre incolore, cristalline, très peu soluble dans l'eau froide, mais pouvant être facilement obtenue cristallisée dans l'eau bouillante. Il commence à fondre à 150° et est complètement fondu à 215°.

Essais de dédoublement de la tétrahydrocolombamine.

La tétrahydroberbérine a été dédoublée par J. Gadamer [1] en deux composants actifs : la *l* et la *d*-canadines. S'il avait été possible de dédoubler de même la tétrahydrocolombamine, on aurait pu déjà tirer des conclusions sur la constitution de la colombamine et on aurait apporté une nouvelle preuve de ses relations avec la berbérine.

1er *Essai.* — 1 gramme de tétrahydrocolombamine a été dissous dans 10 centimètres cubes d'acide acétique à 30 % ; la solution bouillante a été additionnée de 0,5 gr. de monobromocamphosulfonate

(1) *Archiv. der Pharmacie*, CCXXXIX, 648 (1901).

d'ammoniaque finement pulvérisé et abondonnée à elle-même. Après refroidissement on n'a observé aucun précipité. Par addition d'eau une partie de la base libre s'est séparée à l'état huileux ; on l'a enlevée. La solution même a été saturée par de l'ammoniaque, agitée avec du chloroforme et la solution chloroformique a été polarisée. Elle ne présentent pas trace de pouvoir rotatoire, de sorte que dans ces conditions il ne s'est produit aucun dédoublement.

2[e] *Essai.* — Un deuxième essai a été effectué avec la quantité calculée d'acide quinique en solution aqueuse et la solution a été abandonnée ; mais ici aussi on n'a à signaler qu'un résultat négatif parce que le sel de l'acide quinique n'a pas cristallisé.

3[e] *Essai.* — L'emploi de l'acide *d*-tartrique, à la température ordinaire, n'a pas eu plus de succès, car ici aussi on n'a pas observé de cristallisation.

4[e] *Essai.* — Comme la base libre en solution acétique n'avait pas réagi avec le monobromocamphosulfonate d'ammoniaque, j'ai fait un nouvel essai avec le chlorure. Ce dernier a été dissous dans l'eau bouillante et traité par la quantité calculée (1 molécule) de monobromocamphosulfonate d'ammoniaque ; il ne s'est produit cependant ni à chaud, ni à froid, une précipitation qui aurait pu correspondre à un produit de dédoublement.

Il est évident que dans tous ces essais la température de transformation n'a pas été obtenue. Il est possible que cette transformation se fasse à une température plus élevée. Aussi ai-je fait une autre essai avec un solvant bouillant plus haut.

5[e] *Essai.* — Le chlorure de colombamine a été dissous dans l'alcool amylique bouillant et traité par une demi-molécule de monobromocamphosulfonate d'ammoniaque finement pulvérisé. Il ne s'est cependant pas produit de précipitation à chaud, mais seulement après refroidissement. Le sel obtenu a été décomposé par l'ammoniaque en solution aqueuse, la base extraite avec du chloroforme et la solution examinée au polarimètre ; on n'a encore ici observé aucun pouvoir rotatoire.

Aussi ai-je provisoirement abandonné les recherches pour isoler un produit actif de la tétrahydrocolombamine.

Preuve du groupe hydroxyle dans la colombamine.

Les dosages de méthoxyles dans la colombamine et la tétrahydrocolombamine ont montré que quatre atomes d'oxygène de la colombamine appartiennent à des groupes méthoxyles. Le cinquième atome d'oxygène est à l'état d'hydroxyle. Pour le démontrer, j'ai cherché à introduire le groupement benzoyle d'abord, puis le groupe acétyle et enfin le groupe méthyle.

Benzoyl-colombamine.

1. *Essai par la méthode de Schotten-Baumann.* — 1 gramme d'iodure de colombamine a été agité avec 20 centimètres cubes de lessive de soude à 20 % et additionné peu à peu en refroidissant de 5 grammes environ de chlorure de benzoyle La coloration rouge brun au début devient jaune ensuite. Le produit de la réaction, qui reste en suspension dans le liquide, est essoré, pressé entre deux plaques de porcelaine et cristallisé dans l'alcool. Il forme de fines aiguilles fondant à 220° en un liquide brun. En cherchant à le transformer en chlorhydrate, on a observé qu'il renfermait déjà de l'halogène, ou mieux de l'iode.

Dosage d'iode par la méthode de Carius :

0,1788 gr. du produit desséché à 100° ont fourni 0,0852 gr. AgI = 25,8 % I.

Comme l'iodure de colombamine renferme 25,6 % d'Iode et possède à peu près le même point de fusion, il était évident que le produit primitif n'avait pas été transformé et que la benzoylation ne s'était pas effectué dans ces conditions.

2[e] *Essai.* — L'iodure de colombamine avait peut être échappé à l'action du chlorure de benzoyle en raison de son insolubilité ; aussi ai-je employé dans un deuxième essai le chlorure de colombamine en opérant de la même façon que ci-dessus. Je n'ai pas réussi à isoler un produit homogène.

3[e] *Essai.* — 1 gramme de chlorure de colombamine anhydre a été broyé avec 5 grammes de pyridine, employé comme véhicule, le mélange a été placé dans un flacon bouché à l'émeri et agité fortement avec 3 grammes de chlorure de benzoyle Peu de temps après, le liquide brun a pris une coloration jaune. La pyridine a été chassée par un chauffage modéré et le résidu a été repris par l'eau. On a alors obtenu un corps huileux qui cristallise dans l'alcool. Il s'est présenté en aiguilles jaune clair fondant à 120°.

La solution aqueuse, colorée en jaune a été alors saturée par de l'acide chlorhydrique ; il s'est précipité de l'acide benzoïque qu'on a séparé par filtration. Le filtrat a fourni par évaporation un sel jaune, cristallin fondant à 120°. Comme ce point de fusion correspond à celui de l'acide benzoïque, on pouvait penser que le produit contenait encore beaucoup d'acide benzoïque ; aussi a t-il été épuisé avec de l'éther qui dissout l'acide benzoïque et recristallisé dans l'alcool. On obtient alors une poudre cristalline, jaune clair, fondant à 212-213°, mais elle n'a pas encore paru assez homogène pour être analysée et soumise à d'autres recherches.

4[e] *Essai.* — Du chlorure de colombamine finement pulvérisé et anhydre a été agité avec du chlorure de benzoyle en excès et chauffé jusqu'à ce que la coloration brune soit devenue jaune. On a alors épuisé avec de l'éther qui enlève l'excès de chlorure de benzoyle. Le dérivé benzoylé, qui reste non dissous, a été obtenu cristallisé dans l'alcool et l'éther. Il formait une poudre cristalline, jaune clair, fondant à 152°. Mais ce corps paraissait aussi ne pas être homogène ; selon toute apparence il renfermait encore du chlorure inaltéré, que l'on n'a pas pu enlever par cristallisation. Ce dernier essai semblait cependant s'être mieux effectué. Un résultat semblable a été obtenu en essayant de préparer le dérivé acétylé.

Acétyl-colombamine.

Le chlorure de colombamine sec a été broyé avec de la pyridine et traité par le chlorure d'acétyle en refroidissant. Le précipité formé se composait presque exclusivement de chlorure de pyridine que l'on

a essoré. Le liquide a été chauffé jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine et repris par de l'eau chlorhydrique. Par évaporation cristallisent de fines aiguilles jaunes, à côté de croûtes mamelonnées. Le point de fusion des deux formes est de 220° avec décomposition. Vers 200° elles prennent déjà une coloration foncée.

Bien que ce produit ait été plus homogène que le dérivé benzoylé, je ne l'ai pas soumis à des analyses, parce que le dérivé méthylé s'est montré plus facile à préparer et plus aptes à de nouvelles recherches.

Iodure de l'éther méthylique de la Colombamine : $C^{22}H^{24}AzO^5I$ ou $C^{17}H^9Az\,(OCH^3)^5I$.

L'existence d'un hydroxyle alcoolique ou phénolique libre s'est trouvée enfin démontrée par la transformation de la colombamine en son éther méthylique.

J'ai d'abord employé le procédé indiqué par James J. Dobbie, Alex. Lauder et Photis G. Paliatseas (1) qui a permis à ces auteurs de transformer la corybulbine en corydaline.

Des quantités calculées d'iodure de colombamine ont été malaxées avec une solution d'hydrate de potassium dans l'alcool méthylique, additionnées d'iodure de méthyle en faible excès et le tout a été chauffé pendant une heure à 100° en tube scellé. Après refroidissement, la coloration primitivement rouge brun a disparu et le tube est rempli de cristaux prismatiques, jaune rouge qui sont très peu solubles dans tous les solvants. Ils fondaient à 235° avec décomposition. A l'air ils ont perdu leur éclat ; ils paraissaient par suite renfermer de l'alcool méthylique de cristallisation. Après cristallisation dans l'alcool méthylique et addition d'acide sulfureux pour enlever les periodures, le point de fusion s'est élevé à 238-240°.

Le point de fusion et l'aspect montraient déjà que la colombamine avait subi une transformation. Si la méthylation s'était produite, le dosage des méthoxyles pouvaient seul l'indiquer et il a donné les résultats suivants :

1. 0,18158 gr. d'iodure ont perdu à 100° 0,0082 gr. (vraisemblablement de l'alcool méthylique).
0,1776 gr. du composé sec ont fourni 0,4531 gr. d'AgI = 33,7 °/₀ de OCH^3.

2. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, 0,1464 gr. de substance desséchée ont fourni 0,3383 gr. d'AgI = 30,5 °/₀ de OCH^3 :

	Trouvé		Calculé pour
	1	2	$C^{17}H^9\,(OCH^3)^5$. I
OCH^3	33,7	3,05	30,5

Ceci montre que le cinquième atome d'oxygène de la colombamine appartient à un groupe hydroxyle et selon toute apparence à un groupe hydroxyle phénolique. Car tandis que la colombamine se dissout avec facilité dans les alcalis, il n'en est plus de même avec son éther méthylique. De plus les dérivés de cet éther, en particulier le nitrate, sont beaucoup plus stables que ceux de la colombamine.

Nitrate de l'éther méthylique de la colombamine.

On l'a obtenu en chauffant quelque temps l'iodure en solution alcoolique étendue avec une quantité calculée de nitrate d'argent, ce dernier en léger excès.

L'iodure d'argent reste aussi en suspension comme dans la préparation du nitrate de colombamine ; mais on a pu aussi le séparer par addition de farine fossile.

Par refroidissement le nitrate se sépare en prismes fins, jaune clair, fondant à 236° avec décomposition.

Ultérieurement j'ai effectué la méthylation de la colombamine avec du sulfate de méthyle qui se comporte encore mieux. J'ai dissous la colombamine dans de la lessive de soude étendue, j'ai ajouté le sulfate de méthyle en léger excès et j'ai agité jusqu'à ce que la solution soit devenue acide. J'ai alors ajouté de nouveau de la lessive de soude et du sulfate de méthyle, jusqu'à ce que la solution ne se colore plus en brun avec la lessive de soude, ce qui montre que la colombamine a perdu son caractère de phénol. Comme produit final, je m'attendais à avoir un éther méthylique de l'iodure de colombamine. Le produit formé était cependant tout à fait exempt d'iode et j'ai obtenu un sulfate de l'éther méthylique de la colombamine. Dans ces conditions l'iodure avait échangé son iode contre SO^4, comme on l'a observé par l'iodure de potassium (2).

L'éther méthylique de la colombamine avait la plus grande ressemblance avec le troisième alcaloïde que j'ai isolé, la palmatine. Les iodures des deux corps possèdent le même point de fusion et en apparence la même forme. L'éther méthylique de la colombamine ne contient plus d'hydroxyle phénolique et la palmatine paraît aussi n'en posséder aucun. J. Gadamer (3), à la suite de mes recherches, avait exprimé l'hypothèse que les deux composés étaient identiques. La palmatine aurait été, par suite, l'éther méthylique de la colombamine. Ceci n'a cependant pas été confirmé, lorsque j'ai pu obtenir de plus grandes quantités de palmatine pour pouvoir la soumettre à l'analyse.

Ether méthylique de la tétrahydrocolombamine.

L'éther méthylique de la colombamine se transforme, comme la colombamine, sous l'influence de l'hydrogène naissant en un composé incolore, l'éther méthylique de la tétrahydrocolombamine.

Pour le préparer, je suis parti ici aussi du nitrate et j'ai opéré de la même façon que ci-dessus. Le produit final s'est présenté, par cristallisation dans l'alcool, en prismes fusibles à 148°.

(1) *Chem. Centralbal*, **1901**, I, 184.
(2) R.-F. Weinland et K. Schmidt. — *Chem. Centralbl.*, **1905**, II, 302.
(3) *Naturforscherversammlung*, Stuttgard, **1906**.

L'éther méthylique de la tétrahydrocolombine est plus stable que la tétrahydrocolombamine, car il a perdu le caractère phénolique.

Anhydride interne de la colombamine.

Si la colombamine renferme un hydroxyle phénolique libre, elle doit pouvoir former, comme la déhydrocorybulbine, un anhydride interne, une phénolbétaïne. C'est, en effet, ce qui se produit. On l'obtient, en traitant une solution concentrée du sulfate ou du nitrate de colombamine par une lessive de potasse concentrée, sous forme d'un précipité cristallin, noir brun qui, essoré, pressé entre des plaques poreuses, et cristallisé dans l'alcool, se présente en prismes noir violet, commençant à fondre à 190° et se décomposant peu à peu si l'on chauffe davantage.

Pseudoforme de l'éther méthylique de la colombamine.

La base quaternaire, la berbérine, peut se présenter sous deux formes : 1° Comme base ammonium quaternaire proprement dite ; 2° comme base pseudoammonium. La forme pseudo se produit en traitant les sels les plus solubles de la berbérine par la potasse concentrée et extrayant avec de l'éther.

Dans les mêmes conditions, j'ai obtenu la forme pseudo de l'éther méthylique de la colombamine. Je suis parti du sulfate, je l'ai dissous dans un peu d'eau, j'ai ajouté de la potasse à 50° en grand excès et j'ai agité avec de l'éther. La solution éthérée a été desséchée avec de la potasse solide, puis abandonnée à l'évaporation. J'ai ainsi obtenu la forme pseudo de l'éther méthylique de la colombamine en prismes jaune clair, fondant à 136° avec projection.

Chloroforme-éther méthylique de la colombamine : $C^{22}H^{24}AzO^{2}CCl^{3}$.

L'éther méthylique de la colombamine fournit, comme la berbérine et la benzoyldéhydrocorybulbine, des combinaisons avec le chloroforme et l'acétone.

La combinaison avec le chloroforme a été préparée en dissolvant 1 gramme de sulfate ou de nitrate dans un peu d'eau, ajoutant 6 centimètres cubes de chloroforme, agitant fortement avec 4 centimètres cubes de lessive de soude à 30 %. Le mélange, d'abord rouge brun, devient brun sale. L'émulsion formée est détruite par addition d'eau. La solution aqueuse, très faiblement colorée, a été séparée dans un entonnoir à décantation de la solution chloroformique brune. Par évaporation du chloroforme, il reste un composé cristallin que l'on débarrasse des impuretés résineuses par lavages avec de l'alcool. Le résidu jaune gris a été dissous dans le chloroforme et additionné d'alcool, ce qui fournit la combinaison en cristaux gris clair, fondant à 182° en un liquide brun noir.

La composition analogue à celle de la chloroforme-berbérine se déduit du dosage de chlore suivant, par la méthode de Carius :

0,0915 gr. du composé séché à 100° ont fourni 0,0799 gr. de AgCl = 21,6 % Cl :

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{24}AzO^{5}$. CCl^{3}
Cl	21,6	21,2

Acétone éther méthylique de la colombamine.

La combinaison avec l'acétone a été obtenue comme la précédente, 1 gramme du sulfate a été dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, additionné de 5 centimètres cubes d'acétone et agité fortement avec 3 centimètres cubes de lessive de soude à 30 %. Le mélange se colore fortement en rouge brun. Par le repos, l'acétone, dans laquelle la combinaison était dissoute, s'est séparée de la lessive de soude et a pu être décantée. Par évaporation de l'acétone, on obtient la combinaison à l'état d'huile ; au contraire, si l'on traite la solution acétonique par beaucoup d'eau, elle se sépare sous forme d'une poudre gris jaune, cristalline.

Oxydation de l'éther méthylique de la colombamine ou de l'éther diméthylique de la jateorrhizine.

Toutes les combinaisons de la colombamine offraient la plus grande ressemblance avec celles de la berbérine, de la corydaline et de la corybulbine ; l'oxydation devait montrer si la constitution de la colombamine est aussi semblable à celles de ces bases.

La colombamine s'est montrée immédiatement impropre à l'oxydation, car la présence d'un hydroxyle favorise une décomposition plus profonde ; aussi ai-je employé l'éther méthylique et j'ai opéré de la façon suivante :

Dans une solution froide de 7 grammes du sulfate de l'éther méthylique de la colombamine et 2,1 gr. de carbonate de potassium dans 500 centimètres cubes d'eau, on a fait tomber goutte à goutte, dans l'espace de 24 heures et agitant une solution de 9 grammes de permanganate de potassium dans 25 centimètres cubes d'eau. L'oxyde précipité a été essoré ; la solution claire, à réaction alcaline a été réduite à 100 centimètres cubes environ et épuisée avec du chloroforme dans l'appareil à extraction de Katz.

a) *Produits d'oxydation obtenus en solution alcaline.* — Le chloroforme abandonne par évaporation un sirop qui cristallise peu à peu. Traitée par l'eau, la partie cristalline se dissout, tandis qu'il reste un corps huileux. La solution a fourni des cristaux peu colorés, presque incolores après plusieurs cristallisations et fondant à 172°. Ces cristaux avaient la plus grande ressemblance avec ceux de la corydaldine, qui fond à cette température.

M. Sachs, Privat docent à Breslau, a eu l'obligeance de faire l'étude cristallographique de ce corps et de le comparer avec la corydaldine obtenue à l'aide de la corydaline. Il s'exprime à ce sujet en ces termes :

« Les cristaux en question sont identiques à ceux de la corydaldine. Comme ceux de corydaldine, ils

appartiennent au système monoclinique. Les cristaux présentent une base, un prisme vertical, une face transversale et une forme de zones d'orthodomes, qui ne peut pas être mesurée avec certitude. Les angles mesurables sont identiques à ceux de la corydaldine, comme on le voit ci-dessous :

	Corydaldine à partir de la méthyl-colombamine	Corydaldine à partir de la Corydaline
a : *c* = (100) : (101) =	54°,15	54°,08
c : *m* = (001) : (110) =	69°,05	69°,11
m : *m* = (110) : (1̄10) =	105°,30	105°,20

Je suis heureux de remercier ici bien vivement M. Sachs.

Sel d'or de la corydaldine : $(C^{11}H^{13}AzO^{3})^{2}HAuCl$.

Ce composé se trouvait donc ainsi caractérisé cristallographiquement comme corydaldine ; il était nécessaire de l'identifier aussi avec la corydaldine par voie chimique. Dans ce but, j'ai transformé une partie des cristaux en sel d'or, en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu et faisant couler la solution, en agitant, dans une solution de chlorure d'or en excès. Il se forme ainsi des prismes brun rouge, fondant à 192°. Le sel d'or de la corydaldine possède le même point de fusion et la même forme.

Analyse du sel double :

0,2988 gr. ont perdu à 100° 0,001 gr. de leur poids.

0,2978 gr. de la substance desséchée ont fourni 0,0778 gr. d'Au = 26,1 °/₀ :

	Trouvé	Calculé pour $(C^{11}H^{13}AzO^{3})^{2}\ HAuCl^{4}$
Au......................	26,1	26,1

Le sel d'or de la corydaldine avait donc une composition semblable à celle du sel d'or de la corydaline, que Ziegenbein [1] a décrit et analysé.

Avec la corydaldine on avait trouvé déjà un corps qui correspondait aux produits d'oxydation de la berbérine et de la corydaline ; il était, par suite, possible de trouver aussi d'autres composés analogues dans la solution acide.

b) *Produits d'oxydation extraits de la solution acide.* — Le liquide traité par le chloroforme en solution alcaline a été faiblement acidulé par l'acide sulfurique étendu, ce qui produit une abondante précipitation d'un composé résineux, et de nouveau épuisé avec du chloroforme. La solution chloroformique a été évaporée et le résidu, débarrassé complètement du chloroforme, a été repris par de l'alcool. Il se sépare alors un corps cristallin qui, après recristallisation dans l'alcool, se présente en aiguilles incolores fondant à 202°.

CH^3 — O — C ; HC — ; — $COCH^3$; C — ; — CH ; IV ; OC — ; — C ; III ; HAz — ; — CH^2 ; CH^2

L'éther méthylique de la colombamine possède cinq groupes méthoxyles ; *deux de ces méthoxyles sont éliminés avec la* corydaldine obtenue en solution alcaline :

On pouvait donc considérer comme possible que les autres méthoxyles se trouvaient dans le noyau I, comme pour la berbérine et la corydaline que l'on devait par suite pouvoir isoler un acide triméthoxy-o-phtalique.

Pour le rechercher dans le produit obtenu, j'ai déterminé son poids moléculaire :

0,1466 gr. élèvent de 0°,075 le point d'ébullition de 27,6 gr. de chloroforme fraîchement purifié, ce qui correspond à un poids moléculaire de 258,5 :

Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^{7}$
258,5	256,1

Le poids moléculaire concorde donc avec la valeur calculée.

Une autre donnée est fournie par le titrage qui ne nécessite aucune perte de matière. 0,2424 gr. ont exigé 17,94 c. c. de potasse *n*/10, en présence de phtaléine du phénol comme indicateur. A deux carboxyles devaient correspondre 18,99 c. c. de potasse N/10.

On voit que le titrage ne correspond pas trop mal aussi au corps présumé. Le dosage des méthoxyles devait cependant fournir la preuve définitive :

0,1986 gr. de substance ont fourni 0,2517 gr. d'AgI = 30,6 °/₀ (OCH^{3}).

Le calcul indique pour $C^{11}H^{2}O^{7}$ et $3(OCH^{3})$: 35,5 °/₀. Il en résulte que la substance ne devait pas être pure. Aussi ai-je effectué de nouvelles oxydations et cherché à obtenir une plus grande quantité de ce produit.

J'ai distillé le résidu du dosage des méthoxyles et j'ai agité le distillat avec de l'éther pour extraire le phénol ou l'acide phénoldicarbonique formés La solution éthérée a été débarrassée de l'iode par agitation avec de l'acide sulfureux. L'éther a été ensuite évaporé, le résidu repris avec de l'eau est traité par du chlorure d'argent pour enlever l'acide iodhydrique restant. Les filtrat a fourni, avec le perchlorure de fer et le sulfate ferreux, des réactions semblables à celles que donne le pyrogallol. L'acide paraît donc être un éther triméthylique de l'acide pyrogalloldicarbonique, dans lequel les carboxyles doivent être voisins, comme on l'observe dans les produits de dédoublement de la berbérine et de la corydaline.

(1) *Archiv. der Pharmazie*, CCXXXIV, 502 (1896).

Le produit obtenu dans de nouvelles oxydations à partir de la solution acide, a été traité immédiatement par l'eau, et j'ai pu ainsi séparer une partie soluble dans l'eau d'une partie insoluble.

Acide renfermant de l'azote obtenu par oxydation.

L'acide soluble dans l'eau renfermait de l'azote et a fourni, avec le chlorure d'or, un sel peu soluble, en fines aiguilles fusibles à 188° avec décomposition.

Comme je n'en avais à ma disposition qu'une très faible quantité, j'ai analysé le sel d'or, par décomposition avec l'hydrogène sulfuré, pour régénérer le produit primitif, le transformer de nouveau en sel d'or et préparer enfin l'acide libre.

Résultats des analyses :

1. 0,2030 gr. du sel double sec ont fourni 0,0800 gr. d'Au = 39,8 %.
2. 0,1641 gr. du sel double sec ont fourni 0,0642 gr. d'Au = 39,1 %.

A partir du sel double d'or, j'ai obtenu le chlorhydrate de l'acide sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 208° avec décomposition.

Le chlorhydrate, traité par de l'oxyde d'argent récemment préparé, a fourni l'acide libre ; ce dernier forme des prismes incolores, fondant à 200-202° avec décomposition.

D'après les analyses du sel d'or, ce produit aurait pu être un acide pyridinedicarbonique, ce qui exigerait 38,9 % d'Au, alors que l'on a trouvé 39,4 et 39,1 %. D'après le point de fusion de l'acide libre, il pouvait être de l'acide quinoléique. J'ai préparé le sel d'or de ce dernier acide, que l'on trouve dans le commerce ; mais il n'offre aucune ressemblance avec celui de l'acide en question. Il est très soluble dans l'eau et se présente en prismes, tandis que le sel d'or de l'acide ci-dessus est très peu soluble et se présente en fines aiguilles. On ne peut dire pour le moment quelle est la nature de cet acide.

Cet acide azoté pouvait, de plus, accompagner comme impureté l'acide exempt d'azote analysé plus haut : J'ai cherché à l'enlever complètement par éthérification. Dans ce but, j'ai dissous dans l'alcool méthylique le produit obtenu par oxydation avec la solution acide, et j'ai fait passer dans la solution de l'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation. La solution a été ensuite évaporée et le résidu repris avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. L'éther de l'acide azoté passe ainsi dans l'extrait. L'éther de l'acide exempt d'azote, qui reste insoluble, a été saponifié par la potasse alcoolique, la solution a été acidulée par l'acide chlorhydrique, amenée à sec et le résidu a été extrait avec du chloroforme. Par évaporation du chloroforme, on obtient l'acide libre, qui se présente en fines aiguilles, fusibles à 200°. Le point de fusion de cet acide s'est donc abaissé de 2°. Sa solubilité paraît avoir augmenté. Un nouveau dosage effectué avec cet acide a fourni les résultats suivants : 0,1458 gr. ont exigé 7,3 c. c. de potasse $n/10$.

En supposant deux carboxyles, le poids moléculaire qui en résulte est 400, et en n'en supposant qu'un, 200, tandis que, un éther triméthylique de l'acide gallocarbonique, possède 256,1 comme poids moléculaire. Il semble donc que par ce procédé l'acide a subi une altération, qu'il a perdu vraisemblablement un carboxyle.

Ces recherches ont été faites sur l'acide obtenu par oxydation ; j'ai cherché aussi à le préparer synthétiquement pour lui comparer le produit naturel.

Synthèse de l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique.

a) *Acide gallocarbonique.* — Un acide pyrogalloldicarbonique, en particulier celui qui possède deux carboxyles voisins, le seul qui nous intéresse ici, était déjà connu sous le nom d'acide gallocarbonique. K. Senhofer et R. Brunner (1), qui l'ont préparé, ont fourni les indications ci-dessous pour son obtention :

Une partie de pyrogallol ou d'acide gallique est chauffée avec 4 parties de carbonate d'ammoniaque et 4 parties d'eau pendant 12 heures dans un digesteur à 130°. La masse formée est introduite dans un excès d'acide sulfurique étendu et la solution acide extraite avec de l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est dissous dans l'eau bouillante et la solution traitée par du carbonate de baryte fraîchement précipité en quantité telle que la réaction reste encore acide. Il se forme ainsi le sel de baryum très peu soluble de l'acide gallocarbonique, qui reste insoluble, tandis que le sel de baryum de l'acide pyrogallolcarbonique passe dans la solution et peut être séparé. Par décomposition des sels de baryum avec l'acide chlorhydrique, on obtient les acides libres très peu solubles dans l'eau froide.

En employant du pyrogallol et suivant les indications ci-dessus j'ai obtenu aussi facilement, en chauffant sous pression en autoclave à 130°, de l'acide pyrogallolcarbonique, mais par contre pas d'acide gallocarbonique. Je n'ai pas réussi davantage en remplaçant le carbonate d'ammoniaque par du carbonate de potasse et en chauffant à 180°. Avec l'acide gallique je n'ai pas obtenu non plus l'acide cherché. Dans ce dernier cas je n'ai retrouvé que de l'acide gallique.

La préparation de l'acide gallocarbonique réussit d'après un nouveau procédé, indiqué par K. Brunner (2), qui consiste à chauffer l'acide gallique avec du bicarbonate de potassium en présence de glycérine dans un récipient en cuivre dans un courant d'acide carbonique et pendant 10 heures à 180°. Dans mes recherches je n'ai pas employé de récipient en cuivre ; car beaucoup de cuivre passe en solution et agit sur l'acide formé. J'ai réduit la durée de chauffage à 5 heures et procédé de la façon suivante :

10 grammes d'acide gallique séché à 100°, 20 grammes de glycérine déshydratée le plus possible et 40 grammes de bicarbonate de potassium ont été chauffés dans un ballon, au bain d'huile, pendant 5 heures, à 170-180° et pendant le chauffage on a dirigé sur la surface de la masse un courant d'acide carbonique sec. Au début il se produit un peu de mousse, puis la fusion devient tranquille, et enfin la

(1) Wiener. — *Akadem. Ber.*, t. LXXX, p. 504 ; t. LXXXI (II), 1044.
(2) *Ann.*, CCCLI, 324 (1907).

masse se solidifie. Après refroidissement dans l'atmosphère d'acide carbonique le contenu du ballon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu ; en laissant refroidir on obtient 7 grammes environ d'aiguilles incolores, formées de la combinaison assez pure. Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, la combinaison reste inaltérée à 265° ; on l'a considérée comme suffisamment pure, car l'acide gallique fond notablement plus bas.

b) *Méthylation de l'acide gallocarbonique.* — La méthylation de l'acide gallocarbonique offrait de notables difficultés. Je me suis adressé tout d'abord au procédé qui m'a réussi pour la méthylation de la colombamine et de la jateorrhizine, traitement par la lessive de soude et le sulfate de méthyle, mais je n'ai pu cependant obtenir une méthylation complète. J'ai ainsi isolé, par extraction avec de l'éther et saponification de l'éther-sel formé, un éther monométhylique de l'acide gallocarbonique, comme le montre le dosage du méthoxyle :

0,1140 gr. ont fourni 0,1249 gr. d'AzI = 14,4 % OCH^3 :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^5O^6$ (OCH^3)
OCH^3	14,4	13,6

Il forme des aiguilles incolores fusibles à 251°.

J'ai utilisé le résidu de ce dosage à l'obtention de la substance non méthylée et à l'étude des réactions colorées qu'elle fournit.

J'ai enlevé l'iode libre par addition d'acide sulfureux et j'ai épuisé le liquide avec de l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther a été traité par le chlorure d'argent humide pour enlever l'acide iodhydrique et j'ai additionné de petites fractions du filtrat, d'une part, de perchlorure de fer, en solution étendue, et d'autre part, de sulfate ferreux. Les réactions produites correspondent à celles du pyrogallol. L'acide non méthylé, obtenu par oxydation, avait fourni à peu près les mêmes réactions.

J'ai cherché à obtenir une méthylation complète de l'acide gallocarbonique par l'emploi de quantités calculées d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, ou de méthylate de sodium et d'iodure de méthyle, en chauffant en tubes scellés, mais avec encore moins de succès. La solution n'est pas complète ; de plus, l'acide gallocarbonique subit, sous l'action de l'air, une décomposition que l'on peut reconnaître par la coloration bleue que prend toute la masse.

L'emploi de méthylsulfate de potassium ne réussit pas davantage. Une méthylation partielle s'est produite avec le procédé employé par Perkin junior [1] pour la transformation de l'acide gallique en acide triméthylgallique. D'après le point de fusion, il semble qu'ici aussi il s'est formé un éther méthylique de l'acide gallocarbonique.

J'ai enfin obtenu le corps cherché par l'emploi de diazométhane que j'ai préparé suivant les indications de von Pechmann [2]. J'ai fait agir ce dernier en solution éthérée sur l'acide gallocarbonique en chauffant pendant six heures au réfrigérant à reflux. Le diazométhane qui n'a pas réagi a été distillé avec l'éther ; le résidu a été repris par de l'éther et a été agité avec une solution de soude étendue pour enlever l'acide incomplètement méthylé. Après séparation des deux liquides, j'ai évaporé l'éther et j'ai observé que le résidu ne donnait plus la réaction des phénols avec le perchlorure de fer ; j'ai saponifié ensuite l'éther diméthylique, formé simultanément, par la potasse alcoolique : j'ai acidulé par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec. Du résidu, j'ai extrait avec du chloroforme l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique. Après évaporation du chloroforme et cristallisation dans l'alcool, il s'est présenté en tables rhombiques, incolores, fusibles à 195°. Pour caractériser cet éther, je l'ai soumis à un titrage et à un dosage de méthoxyle :

Dosage :

0,1925 gr. n'ont rien perdu à 100° et ont exigé 15,1 c. c. de KOH N/10, ce qui correspond à 255 comme poids moléculaire :

Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^7$ et deux carboxyles
255	256,1

Dosage du méthoxyle :

0,1397 gr. n'ont subi à 100° aucune perte de poids et ont fourni 0,3798 gr. de AgI = 36,0 % OCH^3 :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^7$ et 3 (OCH^3)
OCH^3	36,0	36,3

Il résulte de ces nombres que l'on se trouve bien en présence de l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique, possédant la constitution :

```
              CH
              |
H3COC —⁄  \— C — COOH
       |    |
H3COC —\  /— C — COOH
              |
              C
              |
              O
              |
             CH3
```

Le point de fusion de l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique (195°) n'est pas très différent de celui de l'acide naturel (200°), cependant sa forme est tout autre. Tandis que l'acide obtenu par oxydation se présentait en fines aiguilles, l'éther triméthylique de l'acide gallocarbonique, cristallisé dans l'alcool, formait de petites tables rhombiques. On n'a pas pu établir l'identité des deux produits.

Parmi les deux autres éthers triméthyliques des acides phènetrioldicarboniques, on peut encore considérer celui de l'oxyhydroquinone, car ce dernier, seul peut renfermer deux carboxyles en position ortho.

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, novembre **1906**, p. 1655. — (2) *Ber.*, XXVIII, 1642 (**1895**).

3. — Jateorrhizine et ses sels

Iodure de jateorrhizine ($C^{20}H^{20}Az^{5}.I + HO^{2}$)

L'iodure de jateorrhizine a été isolé du mélange d'alcaloïdes précipités par l'iodure de potassium comme partie la plus soluble dans l'extraction par l'alcool. Pour le purifier on l'a fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool et finalement dans l'eau avec addition d'acide sulfureux pour enlever les periodures. Il forme, à l'état pur, des aiguilles rouge jaune, fusibles à 208-210° avec projections.

Comme l'iodure de colombamine, il renferme une petite quantité d'eau qu'il retient fortement, de sorte qu'il est nécessaire, pour l'analyser, de le dessécher dans le vide à 100° :

0,2158 gr. ont ainsi perdu 0,0086 gr. de leur poids = 4,0 % d'H^2O.

0,2027 gr. de l'iodure sec ont fourni 0,0762 gr. H^2O = 4,0 % H et 0,3858 gr. CO^2 = 50,2 % C :

	Trouvé	Calculé pour ($C^{20}H^{20}AzO^{5}$. I + H^2O)
H^2O	4,0	3,6

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^{5}$. I
H	4,0	4,2
C	50,2	49,9

L'iodure de jateorrhizine ne diffère donc de celui de colombamine que par un CH^2 en moins. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, tandis que l'iodure de colombamine est anhydre. Il ressemble beaucoup à ce dernier ; cependant sa couleur est plus intense et sa solubilité plus grande. La base ne peut pas être isolée par l'action des alcalis ; elle s'y dissout très facilement avec coloration brun foncé, et l'éther n'extrait rien de cette solution. Pour la caractériser, on en a préparé le chlorure, le sulfate et le nitrate.

Chlorure de jateorrhizine : $C^{20}H^{20}AzO^{5}$.Cl.

De même qu'on a obtenu le chlorure de colombamine en traitant l'iodure par le chlorure d'argent, de même l'iodure de jateorrhizine se transforme dans les mêmes conditions en chlorure.

Ici aussi l'iodure d'argent formé reste finement divisé dans la solution mais il peut être séparé à l'aide de farine fossile.

Le chlorure de jateorrhizine s'est présenté comme celui de colombamine sous deux formes dont la teneur en eau diffère.

a) Dans l'eau : aiguilles jaune clair fondant à 206° avec projections :

Analyses : 0,1804 gr. ont perdu à 100° 0,0038 gr. = 2,1 % H^2O.

0,1766 gr. du chlorure sec ont fourni 0,063 gr. d'AgCl = 88 % Cl :

	Trouvé	Calculé pour ($C^{20}H^{20}AzO^{5}$. Cl + 1/2 H^2O)
H^2O	2,1	2,3

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^{5}$. Cl
Cl	8,8	8,9

b) Dans l'alcool : aiguilles brun cuivre, possédant le même point de fusion que le chlorure précédent:

Par dessiccation à 100°, 0,1892 gr. ont perdu 0,0067 gr. de leur poids = 3,5 % H^2O et 0,1825 gr. de la substance sèche ont fourni 0,0658 gr. d'AgCl = 8,9 % Cl.

Une autre portion du chlorure desséché à 100° a été employée au dosage du méthoxyle et 0,1704 gr. ont fourni 0,3038 gr. d'AgI = 23,5 % OCH^3 :

	Trouvé	Calculé pour ($C^{20}H^{20}AzO^{5}$. Cl + H^2O)
H^2O	3,5	4,4

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^{5}$. Cl
Cl	8,9	—	8,9
OCH^3	—	23,5	23,9

La jateorrhizine renferme donc trois groupes méthoxyles.

Avec la jateorrhizine il est nécessaire aussi d'effectuer les dosages d'halogènes par le procédé de Carius pour avoir une séparation complète du sel d'argent.

Dans la dessiccation des chlorures, on a observé que l'on n'obtient que difficilement des nombres constants. Ils ne se sont par suite pas prêtés à l'analyse élémentaire comme le montrent les résultats suivants :

1. 0,2016 gr. du chlorure obtenu en solution alcoolique, et desséché à 100° ont fourni 0,0830 gr. H^2O = 5,2 % H et 0,4588 gr. CO^2 = 59,4 % C.

2. 0,1744 gr. du chlorure obtenu en solution aqueuse et desséché à 100° ont fourni 0,0895 gr. H^2O = 5,7 % H et 0,3812 gr. CO^2 = 59,9 % C :

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^{5}$. Cl
H	5,2	5,7	5,2
C	59,4	59,9	61,6

Par une longue dessiccation à 100° le chlorure subit évidemment une transformation. Cela résulte aussi de ce que le chlorure desséché se dissout dans l'alcool avec une coloration très foncée. On obtient alors de petites tables colorées en brun qui se montrent très différentes du chlorure primitif. On n'a pas établi jusqu'à présent la nature de cette transformation.

Sulfate de jateorrhizine. — Le sulfate de jateorrhizine a été préparé comme celui de colombamine. Il forme des prismes brun jaune.

Nitrate de jateorrhizine. — On l'a obtenu comme le nitrate de colombamine. Il se présente en aiguilles jaune d'or, brillantes, fondant à 225° avec décomposition.

Tétrahydro-jateorrhizine : $C^{20}H^{23}AzO^5$.

Toutes les propriétés des sels de jateorrhizine décrits ressemblent beaucoup à celles des sels de colombamine. Cette dernière se transforme sous l'influence de l'hydrogène naissant en une combinaison hydrogénée incolore ; la jateorrhizine fournit aussi une combinaison analogue, la tétrahydrojateorrhizine. Comme matière première j'ai utilisé le nitrate, comme pour la colombamine. Pour l'extraction de la solution ammoniacale, on a employé à côté d'éther, aussi du chloroforme, car la base réduite est assez peu soluble dans l'éther et assez soluble dans l'ammoniaque. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 206°.

Les déterminations effectuées jusqu'à présent montrent une grande ressemblance de la jateorrhizine avec la colombamine. Les analyses conduisent à une formule qui ne diffère de celle de la colombamine que par un CH^2 au moins et le dosage du méthoxyle a indiqué la présence de 3(OCH^3), tandis que la colombamine en renferme 4. On peut donc supposer que la colombamine est l'éther méthylique de la jateorrhizine qui renferme un hydroxyle à la place d'un méthoxyle. A ceci correspond aussi la solubilité des sels de jateorrhizine dans les alcalis. La confirmation de cette hypothèse devait être fournie par la formation d'éthers. En tenant compte des essais de méthylation effectués avec la colombamine j'ai cherché à obtenir ici aussi un dérivé méthylé, ce qui s'est réalisé.

Iodure de l'éther diméthylique de la jateorrhizine.

La méthylation de la jateorrhizine a été conduite comme celle de la colombamine ; on n'a seulement employé que les quantités de potasse et d'iodure de méthyle qui correspondent à deux hydroxyles. Après refroidissement du tube scellé, on observe la formation de prismes jaunes qui s'effleurissent à l'air (ils paraissent aussi renfermer de l'alcool méthylique) et fondent à 235° avec décomposition. Après cristallisation dans l'eau bouillante, additionnée d'un peu d'acide sulfureux pour enlever les periodures, la combinaison fondait à 238-240° avec décomposition.

Dans de nouvelles préparations j'ai employé le sulfate de méthyle comme pour la colombamine.

Le produit obtenu était très différent par son aspect et son point de fusion du produit primitif ; il correspondait au contraire complètement à celui qu'avait fourni la colombamine, avec l'iodure de l'éther méthylique de la colombamine ; le dosage du méthoxyle pouvait seul indiquer si la méthylation s'était effectuée dans le sens cherché. Il a fourni les résultats suivants :

0,1356 gr. ont perdu à 100° 0.0005 gr. de leur poids.
0,1351 gr. de la substance desséchée ont fourni 0,2996 gr. de AgI = 30,5 °/₀ OCH^3 :

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^9AzI.(OCH^3)^5$
OCH^3....................	30,5	30,5

Ceci démontre que la jateorrhizine renferme deux hydroxyles libres.

La ressemblance des iodures de l'éther diméthylique de la jateorrhizine et de l'éther méthylique de la colombamine, ainsi que les résultats analytiques ci-dessus conduisaient à supposer l'identité des deux combinaisons. Pour compléter ces résultats, j'ai transformé l'iodure de la façon que je l'ai indiquée pour l'éther méthylique de la colombamine, d'abord en nitrate puis en dérivé tétrahydrogéné.

Nitrate de l'éther diméthylique de la jateorrhizine.

Il forme des aiguilles jaune clair, fusibles à 236° avec décomposition. Il noircit déjà à 200°. Le nitrate de l'éther méthylique de la colombamine se comporte de même.

Ether diméthylique de la tétrahydro-jateorrhizine.

La combinaison hydrogénée se présente dans l'alcool en prismes compacts, fusibles à 148°. C'est aussi le cas de l'éther méthylique de la tétrahydrocolombamine.

Il ne pouvait donc subsister aucun doute sur l'identité des deux combinaisons. La colombamine doit donc être considérée comme l'éther monométhylique de la jateorrhizine.

4. — Palmatine et ses sels

Le mélange des iodures obtenu par précipitation de l'extrait alcoolique par l'iodure de potassium, a été mis, en suspension dans de l'eau bouillante et traité par l'hydrogène sulfuré pour enlever les periodures. Après filtration de la solution bouillante et répétition de ce processus on obtient finalement un corps insoluble, de couleur plus claire. On la fait cristalliser dans l'acide acétique, on l'a pressé entre des plaques de porcelaine et on l'a fait recristalliser dans de l'alcool. Il s'est présenté en aiguilles jaunes fusibles à 238-240° avec décomposition. J'ai donné plus tard à ce corps le nom de *palmatine*.

Je n'avais tout d'abord obtenu qu'une très faible quantité de ce nouveau produit, au point de ne

pouvoir songer à l'analyser ; je me suis borné seulement à étudier ses réactions et à conclure par analogie.

La forme de l'iodure et son point de fusion, qui concorde avec ceux de l'éther méthylique de la colombamine ou éther diméthylique de la jateorrhizine, permettent de supposer qu'ils sont identiques. Ceci est rendu encore plus vraisemblable par l'insolubilité de la palmatine dans les alcalis étendus, d'où il résulte que la palmatine ne renferme pas d'hydroxyle phénolique libre. J'ai par suite supposé avoir trouvé dans la palmatine le troisième membre de la série homologue, un corps identique à l'éther méthylique de la colombamine on à l'éther diméthylique de la jateorrhizine. Cette opinion a été aussi exprimée par J. Gadamer [1]. Plus tard, lorsque j'ai pu préparer de plus grandes quantités de palmatine et effectuer des analyses, j'ai du abandonner cette hypothèse.

Pour avoir de plus grande quantités de palmatine, j'ai procédé de la façon suivante : dans l'oxydation décrite pour la colombamine, j'ai employé les sulfates des bases méthylées. J'ai obtenu ces derniers en dissolvant le mélange des iodures dans de la lessive de soude étendu et traitant par le sulfate de diméthyle. Dans la dissolution, dans la lessive de soude, il reste une portion insoluble, que j'ai séparée, et que j'ai caractérisée comme iodure de palmatine.

Iodure de palmatine : $C^{21}H^{22}AzO^6.I$

L'iodure ainsi obtenu en plus grande quantité a été cristallisé dans l'eau bouillante avec addition d'acide sulfureux. Il formait de fines aiguilles jaunes, moins colorées que l'iodure de colombamine. Leur point de fusion était de 238-240° avec décomposition :

Analyse

a) *Analyse élémentaire.*

0,2248 gr. ont perdu à 100° 0,0045 gr.
1. 0,2203 gr. de l'iodure sec ont fourni 0,0992 gr. H^2O = 5,0 % H et 0,3960 gr. CO^2 = 49,0 % C.

b) *Dosage de méthoxyle.*

2. 0,204 gr. d'iodure anhydre ont fourni 0,3757 gr. d'AgI = 24,3 % OCH^3.
3. 0,1494 gr. d'iodure anhydre ont fourni 0,2829 gr. d'AgI = 25,2 % OCH^3 :

	Trouvé 1	2	3	Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^6$. I et 4 (OCH^3)
H	5,0	—	—	4,3
C	49,0	—	—	49,3
OCH^3	—	24,3	25,2	24,3

Ces analyses me donnaient déjà un tout autre résultat que celui que j'attendais. La formule ci-dessus s'est trouvée confirmée par la préparation et l'analyse du nitrate.

Nitrate de palmatine : $[C^{21}H^{22}HO^6.AzO^3 + 1,5\ H^2O]$.

On l'a obtenu comme celui de colombamine. Il formait de fines aiguilles jaune citron, fusibles à 238-240° avec projections.

Analyses

a) *Dosages de l'eau.*

1. 0,2970 gr. ont perdu à 100° 0,0183 gr. = 6,2 % H^2O.
2. 0,2372 gr. ont perdu à 100° 0,0129 gr. = 5,4 % H^2O.
3. 0,1859 gr. ont perdu à 100° 0,0100 gr. = 5,4 % H^2O.
4. 0,2207 gr. ont perdu à 100° 0,0141 gr. = 6,4 % H^2O.
5. 0,2084 gr. ont perdu à 100° 0,0126 gr. = 6,0 % H^2O :

	Trouvé 1	2	3	4	5	Calculé pour ($C^{21}H^{22}AzO^6$. AzO^3 + 1,5 H^2O)
H^2O	6,2	5,4	5,4	6,4	6,0	5,7

Les autres analyses ont été effectuées avec le nitrate desséché.

b) *Analyses élémentaires.*

1. 0,1958 gr. ont fourni 0,0888 gr. H^2O = 5,5 % H et 0,4041 gr. CO^2 = 56,3 % C.
2. 0,2787 gr. ont fourni 0,1268 gr. H^2O = 5,1 % H et 0,5764 gr. CO^2 = 56,4 % C.

c) *Dosage de AzO^3 au moyen de la nitrose de Busch* [2].

3. 0,1759 gr. ont fourni 0,1528 gr. de nitrate de nitrose = 14,4 % AzO^3.

(1) *Naturforscher Versammlung*, Stuttgart **1906**.
(2) *Chem. Centralblatt.*, **1905**, I, 1274.

d) *Dosage d'azote.*

4. 0,2066 gr. ont fourni 12 centimètres cubes d'azote sec (A = 16° ; p = 752 millimètres) d'où l'on tire 6,8 % Az :

	Trouvé				Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^6$. AzO^3
	1	2	3	4	
H	5,50	5,1	—	—	5,0
C	56,3	56,4	—	—	56,5
AzO^3	—	—	—	—	13,9
Az	—	—	14,4	6,8	6,3

Les analyses du nitrate concordent donc avec la formule établie pour l'iodure. Dans le dosage d'azote par la méthode de Dumas il a été nécessaire de mélanger très intimement le nitrate avec de l'oxyde de cuivre finement pulvérisé, pour que la combustion soit complète.

Les deux sels de palmatine décrits jusqu'à présent offrent une grande ressemblance avec ceux des autres alcaloïdes du colombo au point de vue de la couleur, de la forme et de la solubilité. Cette ressemblance se manifeste encore dans la faculté de se transformer par réduction en une combinaison hydrogénée incolore.

Tétrahydro-palmatiné : $C^{21}H^{25}AzO^6$.

J'ai obtenu cette dernière à partir du nitrate comme la tétrahydro-colombamine. Elle forme, par cristallisation dans l'alcool, des lamelles incolores, fusibles à 145°.

Analyses élémentaires de la combinaison desséchée :

1. 0,1707 gr. ont fourni 0,0907 gr. H^2O = 5.95 % H et 0,4068 gr. CO^2 = 65,0 % C.
2. 0,1656 gr. ont fourni 0,0900 gr. H^2O = 6,2 % H et 0,3965 gr. CO^2 = 6,5 % C :

	Trouvé		Calculé pour $C^{21}H^{25}AzO^6$
	1	2	
H	6,0	6,2	6,5
C	65,0	65,3	65,1

Les nombres obtenus correspondent à la formule établie pour la palmatine. La tétrahydro-palmatine a par suite une composition analogue à celle de la tétrahydro-colombamine.

Pour déterminer avec certitude la grandeur moléculaire, j'ai préparé encore le sel d'or de la base hydrogénée et je l'ai analysé. Auparavant j'avais déjà tenté de préparer dans le même but un sel d'or de la palmatine ; ce dernier est resté cependant si finement divisé dans le solvant que je n'ai pu l'isoler.

Chloraurate de tétrahydro-palmatine : $C^{21}H^{22}AzO^6HAuCl^4$.

Je l'ai obtenu, en versant une solution chlorhydrique de tétrahydro-palmatine dans une solution de chlorure d'or en excès et additionnée d'acide chlorhydrique, sous forme d'un précipité composé de petits cristaux brun cannelle.

Dosage d'or : 0,1032 gr. de sel double anhydre ont fourni 0,0287 gr. Au = 26,9 % Au :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^6$. $HAuCl^4$
Au	26,9	27,1

Ce résultat confirmait la grandeur moléculaire supposée.

5. — Principes amers

En entreprenant ce travail, je n'avais en vue que l'étude des alcaloïdes de la racine de colombo ; la découverte d'un principe amer différent de la colombine et de l'acide colombique m'a déterminé à lui consacrer quelque attention. Mais elle m'a forcé à m'occuper aussi des deux autres produits, pour pouvoir établir leur différence avec le nouveau corps. Je n'ai cependant pas voulu approfondir davantage l'étude de ces composés.

La colombine a été étudiée par les savants indiqués dans l'introduction. Hilger avait augmenté de 2 atomes d'hydrogène la formule établie en dernier lieu, sans avoir déterminé cependant le poids moléculaire.

L'acide colombique a été trouvé dans la racine par Bödeker, et devait être combiné à la berbérine. Hilger a confirmé les travaux de Bödeker et a trouvé de plus, que la colombine se transforme en acide colombique par ébullition avec les alcalis ou avec l'acide chlorhydrique. Tous deux ils décrivent l'acide colombique comme un corps jaune, amorphe.

Dans la racine de colombo, les alcaloïdes sont à l'état de chlorures et de nitrates, comme je le montrerai dans le § 6. Le nitrate de colombamine, que j'avais isolé d'un extrait alcoolique étendu était accompagné d'un corps qu'il n'a pas été possible d'enlever par cristallisation dans l'alcool et incomplètement seulement par cristallisation dans l'eau. Avant d'avoir décelé la présence de l'acide azotique, je croyais avoir affaire à un sel de colombamine d'un acide organique, peut-être celui de l'acide colombique. Ce corps a pu être finalement séparé du nitrate de colombamine par traitement au benzène dans lequel il est très soluble, tandis que le nitrate de colombamine est presque insoluble.

L'absence d'azote et la saveur amère m'ont conduit à le désigner provisoirement sous le nom de « Principe amer II ».

La colombine employée comme terme de comparaison a été obtenue comme on l'a indiqué dans la préparation des alcaloïdes du colombo. Elle formait après plusieurs cristallisations dans l'alcool, des aiguilles incolores, fusibles à 182° avec mousse.

Le principe amer II est, contrairement à la colombine, presque insoluble dans la plupart des solvants. Il forme des prismes fusibles à 246° avec projections.

Pour établir la différence des deux principes amers, j'ai voulu comparer leurs poids moléculaires. Comme l'on n'avait pas encore déterminé celui de la colombine, j'ai dû effectuer aussi cette mesure. J'ai choisi la méthode ébullioscopique, avec l'appareil de E. Rupp. Comme solvant j'ai employé le chloroforme, purifié par agitation avec de l'acide sulfurique, lavage, dessiccation et distillation. Le chloroforme du commerce ne pouvait pas être utilisé. Avec ce chloroforme pur, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Colombine	Chloroforme	Elévation du point d'ébullition	Poids moléculaire trouvé	Poids moléculaire d'après Hilger
1...............	0,4255	30,12	0,135	383	388,2
2 (1)............	0,1488	30,08	0,05	362	—
3...............	0,1810	30,05	0,06	374	—
4............ ...	0,3348	27,05	0,12	362	—

Les nombres ci-dessus concordent donc avec le poids moléculaire calculé par Hilger.

Le chloroforme ne pouvait cependant pas être employé comme solvant pour le principe amer II, qui s'y montre trop difficilement soluble. J'ai cherché à utiliser le benzène, l'alcool, le bromure d'éthylène, que j'ai d'abord essayés avec la colombine. Mais les nombres obtenus différaient tellement que l'on n'a pu en tirer aucune conclusion précise. Le même résultat a été fourni par la méthode cryoscopique en présence d'acide cristallisable.

Par suite on ne pouvait songer à employer ces solvants pour le principe amer II.

On s'est alors aperçu que ce principe amer II pouvait être titré. J'ai observé la même propriété dans la colombine. On pouvait par suite supposer que les deux corps qui ne sont pas acides par eux-mêmes, possèdent le caractère lactonique.

Le titrage rendait donc possible la détermination du poids moléculaire du principe amer II et sa comparaison avec celui de la colombine. Aussi ai-je effectué immédiatement le titrage de la colombine. Je me suis placé dans des conditions différentes et j'ai opéré de la façon suivante :

I. La colombine a été chauffée avec un excès de potasse N et l'on a titré ensuite l'excès d'alcali.

II. Au lieu de la solution aqueuse de potasse on a employé une solution alcoolique, chauffé jusqu'à dissolution et titré l'excès d'alcali.

III. La colombine a été chauffée avec un excès de lessive de potasse pendant une heure au réfrigérant à reflux, puis titrée. Un essai sans colombine a été effectué en même temps.

Résultats obtenus :

	Colombine	Potasse N	Poids moléculaire calculé pour un carboxyle
I	0,2131 gr.	1,3 cc.	164
		Potasse N/10	
II	a) 0,2491 »	7,33 cc.	340
	b) 0,2598 »	7,97 »	326
III............	a) 0,2170 »	8,1 »	268
	b) 0,2096 »	8,53 »	256

En III, par ébullition avec de la potasse alcoolique au réfrigérant à reflux, on observe que la quantité de KOH employée était plus grande qu'en II ; le dédoublement paraît donc avoir été plus profond ; le plus fort a été cependant obtenu avec la solution aqueuse de potasse (I).

On n'a pas pu trouver une relation entre ces nombres et ceux trouvés pour la colombine en solution chloroformique.

Le principe amer II a été titré par chauffage avec de la lessive de potasse N/10 en excès jusqu'à dissolution : 0,0949 gr. ont saturé 3,5 c. c. de KOH N/10, ce qui correspond à un poids moléculaire de 218 calculé pour un carboxyle. Je n'ai pas pu effectuer le titrage du principe amer II dans les autres conditions en raison de la trop faible quantité de substance à ma disposition.

Les résultats de ces dosages ne renseignent pas encore sur le poids moléculaire de ces principes amers, mais leur point de fusion et leur solubilité montrent suffisamment leur différence.

Le caractère lactonique du principe amer II rendait possible son identité avec l'acide colombique. Bœdeker et Hilger ont cependant décrit l'acide colombique comme une poudre amorphe, jaune, qui n'était pas susceptible de cristalliser, tandis que le principe amer II était caractérisé par une grande facilité de cristallisation. Les deux corps ne pouvaient donc pas être identiques.

Parmi les composés retirés par cristallisation de l'extrait de la racine, je n'en ai trouvé aucun qui possédât les propriétés de l'acide colombique J'ai par suite supposé que cet acide n'existe pas dans la racine et se forme à partir de la colombine dans le procédé d'obtention employé par Bœdeker d'abord, par Hilger ensuite. Bœdeker faisait bouillir la racine avec du lait de chaux, puis acidulait la solution avec de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, la colombine se transforme en acide colombique

(1) Les déterminations 2 et 4 ont été effectuées gracieusement par le pharmacien E. Steinbrecher.

comme l'a indiqué Hilger. Pourtant Hilger croyait aussi que l'acide colombique existait préalablement dans la racine.

J'ai déjà exprimé cette opinion sur la formation de l'acide colombique dans la racine (1) lorsque la colombine a été de nouveau étudiée par Th. Ulrich (2) et O. Frey (3). Th. Ulrich a déterminé aussi le poids moléculaire de la colombine dans le benzène, cependant ses nombres s'écartent notablement de ceux que j'ai trouvés avec le chloroforme.

Il résulte de toutes ces observations que la colombine se prête facilement aux réactions. Par traitement avec les alcalis, elle se transforme en un acide, comme l'a trouvé Hilger et comme l'a confirmé O. Frey. Hilger lui a attribué les propriétés indiquées par Bœdeker pour l'acide colombique (poudre jaune, amorphe), tandis que O. Frey a obtenu un corps incolore, cristallisé.

On obtient un corps semblable à l'acide colombique quand on chauffe la colombine avec de l'acide chlorhydrique. Le produit est coloré en jaune, possède des propriété acides et paraît n'exister qu'à l'état amorphe.

Si l'on chauffe la colombine jusqu'à fusion (182°), il se produit un vif dégagement gazeux. Si l'on dissout le produit obtenu dans l'alcool, il sépare des cristaux bien formés, différant de la colombine et fondant à 237° avec mousse.

Les travaux exécutés jusqu'à présent sur la colombine diffèrent beaucoup entre eux ; ceci peut s'expliquer peut être par ce fait qu'elle était plus ou moins accompagnée du principe amer II, de sorte que l'on a étudié des mélanges.

6. — Formes des combinaisons des alcaloïdes et des principes amers

A. Kremel (4) a déjà extrait de la solution aqueuse d'un extrait alcoolique de Colombo des corps cristallisés, sans les avoir cependant davantage étudiés. J'ai observé dans un extrait alcoolique, amené à un sirop, des précipitations cristallines qu'on a pu essorer et presser entre des plaques de porcelaine. Une partie de la masse cristalline a été ensuite dissoute dans de l'alcool pour amener les différents corps qui paraissaient la composer, à une meilleure forme cristalline et la solution a été agitée, dans un flacon bouché, avec de l'éther. Il s'est alors séparé au bout de quelque temps deux corps cristallisés très différents par leur couleur et leur forme :

1. Des prismes rouge orangé, compacts;
2. Des mamelons jaunes.

Dans ces conditions on aperçoit déjà la présence de deux corps différents dans les produits cristallisés ci-dessus. La majeure partie se compose cependant du principe amer incolore, la colombine.

De ces observations il résultait qu'il était possible de séparer les corps existant naturellement ; pour être en mesure ensuite d'établir sous quelle forme ils se trouvent dans la plante.

La séparation a été effectuée de la façon suivante :

Les masses cristallines, retirées de l'extrait, ont été épuisées plusieurs fois avec de l'eau bouillante. Les sels des alcaloïdes passent ainsi en solution, tandis que la colombine reste insoluble. La solution aqueuse a été évaporée, le résidu a été repris avec de l'alcool et mis de côté. Les deux corps ont cristallisé alors en même temps et ont pu être obtenus à l'état pur par dissolution et nouvelle cristallisation.

Composé rouge orangé.

Le composé rouge orangé forme des prismes compacts, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, très peu solubles dans le chloroforme. Il fond à 210-212° avec projections. J'ai d'abord pensé à l'acide colombique décrit par Bœdeker (5) qui devait fournir un sel de plomb très peu soluble. Mais par addition d'acétate de plomb et de sous-acétate de plomb il ne se produit aucune précipitation.

Ce composé renfermait du chlore. Un dosage effectué par précipitation à l'aide du nitrate d'argent de la solution aqueuse alcoolique a fourni les résultats suivants :

0,2174 gr. ont perdu à 100° 0,0163 gr. de leurs poids = 7,5 °/$_0$ H^2O.
0,2010 gr. du corps sec ont fourni 0,0717 gr. AgCl = 8,8 °/$_0$ Cl :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^5$. Cl + 2 H^2O
H^2O	7,5	8,4

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^5$. Cl
Cl	8,8	8,9

On était donc en présence d'un chlorure, probablement celui de jetaorrhizine.

En même temps dans le traitement au nitrate d'argent on a obtenu le nitrate : aiguilles brillantes, jaune d'or fusibles à 225-229° avec décomposition.

Le dosage du méthoxyle a prouvé que le composé rouge orangé n'était autre que le chlorure de jeteorrhizine :

0,1716 gr. ont perdu 0,0103 gr. = 6,0 °/$_0$ H^2O.
0,1613 de substance sèche ont fourni 0,2748 gr. d'AgI = 22,6 °/$_0$ OCH^3 :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^5Cl$ et 3 (OCH^3)
OCH^3	22,6	23,9

(1) *Zeitschr. d. Allgem. oester. Apoth.-Ver.*, **1907**, 137.
(2) *Zeitschr. d. Allgem. oester. Apoth.-Ver.*, **1907**, 87.
(3) *Zeitschr. d. Allgem oester. Apoth.-Ver.*, **1907**, 103.
(4) *Jahresbericht d. Pharm.*, **1887**, 471. — (5) *Ann.*, LXIX, 37 (**1849**).

La forte teneur en eau du chlorure naturel, correspondant à 2 molécules était singulière alors que celui que l'on obtient à partir de l'iodure ne cristallise qu'avec 0,5 ou 1 H^2O. Son point de fusion est un peu plus élevé que celui du chlorure artificiel, celui du nitrate concorde au contraire parfaitement.

Le chlorure naturel s'est montré aussi peu propre à l'analyse élémentaire que le chlorure artificiel, car par dessiccation il diminue d'abord, puis augmente de poids ; pour pouvoir le soumettre à une analyse élémentaire, j'ai dû le transformer en iodure par précipitation avec l'iodure de potassium en solution aqueuse.

Iodure du composé rouge orangé.

Cristallisé dans l'eau, il forme de fines aiguilles, rouge orangé fusibles à 206-212° avec décomposition.

Analyse élémentaire : 0,2132 gr. de substance desséchée à 100° ont fourni 0,0848 gr. H^2O = 4,4 % H et 0,3858 gr. CO^2 = 50,2 % C. :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{20}AzO^5$. I
H	4,4	4,2
C	50,2	49,9

Ces nombres confirment que le composé rouge orangé était un sel de jateorrhizine.

Dérivé hydrogéné du composé rouge orangé.

Les bases réduites des alcaloïdes de Colombo étaient surtout caractéristiques parce qu'elles possédaient des points de fusion nets ; aussi ai-je cherché à transformer aussi le corps rouge orangé en un produit analogue pour comparer son point de fusion avec celui du composé fourni par l'iodure. Dans ce but, j'ai transformé le chlorure en nitrate et ce dernier a été traité comme on l'a indiqué pour la tétrahydrocolombamine Le produit final a été cristallisé dans l'alcool. Il s'est présenté en aiguilles compactes, incolores, fusibles à 206°.

Le point de fusion de la base réduite et sa forme concordaient donc complètement avec celui de la tétrahydrojateorrhizine

Ceci montrait donc que le composé rouge orangé, obtenu par cristallisation à partir de l'extrait, était le chlorure de jateorrhizine.

Corps jaune naturel.

Le corps jaune séparé du composé rouge orangé s'est présenté, après cristallisation dans l'alcool, en cristaux mamelonnés. Son point de fusion était de 162° avec écume.

La grande facilité de cristallisation laissait supposer un sel d'un acide inorganique, bien qu'un point de fusion aussi bas n'ait été relevé dans aucun des sels jusqu'à présent étudiés. La recherche de l'acide colombique a fourni un résultat négatif ; au contraire à la surface de séparation d'une solution aqueuse étendue de ce corps avec une solution de diphénylamine, on observe une zone bleu intense. Il pouvait donc s'agir d'un nitrate. La forme et le point de fusion peu élevé contredisaient cette hypothèse. Le dosage d'azote devait fixer à ce sujet :

1. 0,2139 gr. ont perdu à 100° 0,0068 gr. = 3,2 % H^2O.

0,2071 gr. de substance desséchée ont fourni 8,6 c. c. d'azote sec, p = 740 millimètres, t = 22°, soit 4,6 % de Az.

2. 0,2973 gr. ont perdu à 100°, 0,0099 gr. = 3,3 % H^2O.

0,2874 gr. de substance desséchée ont fourni 9,6 c. c. d'azote sec, p = 743 millimètres, t = 25°, soit 3,6 % de Az.

Le nitrate de colombamine contient 6,5 % de Az, celui de jateorrhizine 6,8 %. Le corps jaune n'est donc aucun de ces nitrates.

Analyse élémentaire : 0,2170 gr. ont perdu à 100° 0,0032 gr. = 1,5 % H^2O.

0,2138 gr. de substance desséchée ont fourni 0,1084 gr. d'H^2O = 5,7 % H et 0 4642 gr. CO^2 = 59 2 % C.

Ces nombres correspondaient à peu près à ceux d'un nitrate de l'éther méthylique de la colombamine, mais ce dernier n'a pas été trouvé dans la racine ; par contre la faible teneur en azote détruit cette hypothèse.

Comme je ne pouvais déterminer la nature de ce sel, j'ai voulu en isoler la base. Dans ce but je l'ai transformé en iodure par précipitation avec l'iodure de potassium. Jusqu'à présent on n'avait employé que l'alcool pour faire cristalliser le corps jaune ; pour transformer la base en iodure, il a été dissous dans l'eau. La solution aqueuse, bouillante précipite, au bout de quelque temps, un corps cristallin incolore que l'on a séparé. Sa proportion s'élève à 30 % du corps jaune employé. Ce corps s'est montré comme très peu soluble dans tous les solvants. Les solutions ont une saveur très amère et une réaction neutre. Avec les acides il ne forme pas de sels ; il ne renferme pas d'azote. Il ne pouvait pas s'agir d'un alcaloïde (1). Il se dissout dans la soude étendue à chaud, sans précipiter ensuite par refroidissement, par addition d'acide chlorhydrique, il se produit au contraire une précipitation.

Toutes les propriétés de ce corps correspondent à celles d'un principe amer avec caractère acide ou lactonique. Je l'ai décrit provisoirement sous le nom de « Principe amer II ».

Son point de fusion est de 246° avec mousse. Il se distingue, par ce point de fusion et par sa faible solubilité dans presque tous les solvants, de la colombine à laquelle il ressemble.

La solution du corps jeune, débarrassé du principe amer II, a été précipitée par l'iodure de potas-

---

(1) A. Kremel (*Jahresber. d. Pharm.*, **1887**, 471) a aussi observé un corps étranger incolore qu'il a considéré comme un alcaloïde ; on doit cependant se demander si ce produit est identique à celui qui est ici décrit.

sium et l'iodure obtenu a été cristallisé dans l'eau. Il formait de fines aiguilles jaunes, fusibles à 225° avec décomposition.

Les analyses de l'iodure séché à 100° ont fourni les résultats suivants :

a) *Analyse élémentaire.*

0,1572 gr. ont fourni 0,588 gr. H^2O = 4,2 °/₀ H et 0,2915 gr. CO^2 = 50,6 °/₀ C.

b) *Dosage du méthoxyle.*

0,0795 gr. ont fourni 0,1383 gr. d'AgI = 24.2 °/₀ OCH^3 :

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^5$. I et 4 (OCH^3)
H	4,2	—	4,5
C	50,6	—	50,9
OCH^3	—	24,2	25,0

La base contenue dans le corps jaune était donc de la Colombamine.

Ce fait est encore prouvé par le corps réduit que j'ai obtenu en fines lamelles *f* à 144° en réduisant une partie de l'iodure après transformation en nitrate.

La Colombamine renferme, comme on l'a montré dans le § 2, un hydroxyle phénolique ; il était donc possible que le principe amer II lactonique fût éthérifié par cette dernière et qu'il fût dédoublé par l'eau. Pour le démontrer, j'ai transformé le corps jaune en sel d'or et j'ai analysé ce dernier. Il formait une poudre jaune brunâtre, cristalline, fondant à 220° avec décomposition.

0,1841 gr. de sel double desséché ont fourni 0,0519 gr. d'Au = 28,0 °/₀ Au :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^5Cl$. $AuCl^3$
Au	28,0	27,8

Le sel d'or avait donc la composition normale du chlorure d'or et de colombamine ; le principe amer II ne pouvait pas par suite être éthérifié par la Colombamine. Dans les eaux-mères du sel d'or j'ai encore trouvé le principe amer II, après avoir éliminé l'or.

Le sel d'or de colombamine, décrit dans le § 2 de la partie expérimentale, a été précipité en solution aqueuse ; aussi était-il moins bien cristallisé et moins pur que le précédent.

Il ne restait plus qu'une combinaison saline de la lactone avec la colombamine. Sous le microscope le corps jaune s'est montré comme tout à fait homogène ; mais le dédoublement du principe amer II en solution aqueuse était surprenant. Ce fait était en contradiction avec les propriétés fortement basiques de la colombamine.

D'autres recherches ont montré que le principe amer pouvait être extrait aussi par traitement du corps jaune avec du benzène et qu'on pouvait ainsi les séparer. Il se produit une cristallisation simultanée des deux corps, et le principe amer est contenu dans la racine à l'état libre comme la colombine.

Le corps jaune insoluble dans le benzène a été cristallisé dans l'eau. Il s'est présenté en fines aiguilles jaunes, fusibles à 230° avec décomposition. La forme et le point de fusion de ce composé correspondaient à ceux du nitrate de colombamine. Pour le caractériser davantage, j'ai effectué un dosage de AzO^2 à l'aide de la nitrone de Busch (1) :

0,1756 gr. du produit séché à 100° ont fourni 0,1483 gr. de nitrate de nitrone = 14,0 °/₀ AzO^2 :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{22}AzO^5$. AzO^3
AzO^3	14,0	14,4

Auparavant j'avais essayé l'emploi de la nitrone avec le nitrate de colombamine obtenu à partir de l'iodure et j'avais trouvé :

0,1755 gr. du nitrate desséché ont fourni 0,1392 gr, de nitrate de nitrone = 14,6 °/₀ AzO^3.

Ces résultats montraient que la nitrone, employée par Busch au dosage de l'acide azotique, convenait aussi au dosage des nitrates de bases organiques.

La troisième base, la Palmatine, n'a pas pu être séparée des corps isolés, parce qu'elle se trouve dans la racine en trop faible quantité. Je n'ai pas davantage obtenu de composé répondant aux propriétés attribuées par Bœcker à l'acide colombique.

---

(1) *Chem. Centralbl.*, **1905**, I, 1274.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

La perte du nitre dans le procédé des chambres

Par le Dr J.-K.-H. Inglis

TROISIÈME PARTIE (1)

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXVI, p. 668.)

Dans des notes déjà publiées, un compte rendu a été fait des expériences entreprises dans le but de déterminer sous quelle forme les oxydes d'azote disparaissent dans le procédé des chambres de plomb. La méthode employée était celle de la distillation fractionnée des gaz de sortie et a eu pour résultat de faire constater qu'ils contenaient une grande quantité de peroxyde d'azote. On en tira par conséquent la conclusion que le nitre se perdait simplement par suite d'une absorption incomplète dans la tour de Gay-Lussac. Toutefois, la méthode employée était sujette à des erreurs considérables et les preuves de la présence du peroxyde d'azote plutôt que celle de l'oxyde nitrique sont insuffisantes. Il fut donc décidé de faire de nouvelles expériences avec le but bien déterminé de déceler l'oxyde nitrique qui pourrait s'y trouver. Quatre de ces expériences ont déjà été faites dans ce but (*Journ. Soc. Chem. Industry*, **1907**, p. 154). Mais la méthode employée était indirecte et l'usine où se fit les essais n'était guère en marche normale. On perfectionna la méthode et les résultats sont consignés dans cette notice.

Les perfectionnements de la méthode d'analyse consistaient, à pousser plus à fond le fractionnement et à une température aussi basse que possible ; à prendre toutes les précautions voulues pour empêcher les réactions secondaires une fois la prise de l'échantillon faite ; et à éviter l'emploi d'analyses indirectes. L'échantillon de gaz se montant de 15 à 26 litres fut condensé en un liquide, la température étant maintenue à 74°,7 absolus. Le volume de gaz pris fut mesuré en prenant le volume du liquide à cette température et en se servant des résultats obtenus par Inglis et Coates (*Chem. Soc. Trans.*, **1906**, p. 886) pour la relation qu'il y a entre le volume du liquide et celui du gaz. Ce gaz liquéfié fut alors fractionné en aspirant l'azote et l'oxygène au moyen d'une pompe de Fleuss, la température étant maintenue au-dessous de 47°,7 absolus. A cette température la tension de la vapeur d'oxyde azotique ne pouvait pas être mise en évidence au moyen d'un manomètre à mercure ordinaire ; elle était donc très faible. En conséquence, puisque les tensions de vapeurs d'azote et d'oxygène à cette température sont 530 millimètres et 100 millimètres respectivement, l'oxyde nitrique devrait être presque complètement séparé d'un mélange d'azote et d'oxygène par ce procédé de fractionnement (nous reviendrons plus loin sur ce sujet). Ce fractionnement, une fois les dernières traces d'azote et d'oxygène enlevées au moyen d'une pompe à mercure, devrait laisser dans le récipient tout ce qui se trouvait dans les gaz de sortie sauf l'azote et l'oxygène. Toutefois, comme une certaine quantité d'eau s'était aussi condensée dans le récipient il se pourrait qu'un certain nombre de réactions secondaires aient lieu en chauffant. Pour éviter cette possibilité, le récipient alors qu'il était encore immergé dans l'air liquide, était relié au moyen d'un tube desséchant contenant de l'anhydride phosphorique avec un autre récipient (le « récipient d'échantillon ») d'environ 30 centimètres cubes, de capacité qui était également relié à une pompe à mercure. Quand tout le système fut vidé on ferme la communication avec la pompe et après avoir placé le « récipient d'échantillon » dans l'air liquide, on retirait le récipient à fractionnement de l'air liquide. Au fur et à mesure que la température montait les gaz distillaient par fractions, passant par le tube desséchant et allant dans le récipient d'échantillon et s'y condensant presque complètement secs. Comme ils passaient par fractions (correspondant à leur diverse volatilité), ils ne pouvaient subir aucune altération pendant ces distillations et, par conséquent, l'échantillon condensé dans le récipient continuait dans le récipient les variétés de substances au même état où elles étaient dans le gaz primitif de sortie. Ce récipient d'échantillon fut alors scellé et retilé de l'air liquide. Au fur et à mesure que le récipient se réchauffait un certain nombre de réactions avaient lieu avec apparence de formation d'une petite quantité de cristaux des chambres de plomb. Mais les réactions qui s'étaient faites n'étaient pas suffisantes pour affecter les analyses. Il restait dans le récipient à fractionnement une certaine quantité de substance qui n'était pas assez volatile pour distiller dans le récipient à échantillon. Ce résidu fut enlevé par de l'eau distillée (après agitation avec de l'air et de l'eau) et dosée au moyen d'une liqueur titrée d'hydrate de baryte. La valeur d'acidité résultante, en tenant compte du sulfate de baryte formé, correspondait à la quantité d'oxydes d'azote formés qui s'étaient combinés pendant le fractionnement avec l'eau et les oxydes du soufre. Cette valeur (qui est la seule détermination indirecte) ajoutée à l'analyse du récipient d'échantillon, donne donc une analyse complète des gaz à la sortie.

Il nous reste à décrire la méthode employée pour l'analyse du récipient d'échantillon. Il y eut un point intéressant en ce qui concerne cette partie de l'échantillon, à savoir que dans au moins la moitié des échantillons analysés, alors qu'ils ne présentaient pratiquement aucune coloration aux tempéra-

(1) Pour la deuxième partie, voir *Moniteur Scientifique*, juillet **1907**, p. 491.

tures ordinaires, il se formait un solide pourpre à la température de l'air liquide. On perdit un temps considérable à essayer de déterminer la matière de cette substance colorée. Elle semblait être plus volatile que le peroxyde d'azote et attaquait le mercure. Toutefois en dépit de l'intensité de la coloration elle semblait n'être qu'en petite quantité. En outre, dans certains conditions on pouvait arriver à faire déposer ce solide seulement légèrement coloré. Ceci semblait indiquer que la teinte très foncée était plus ou moins stable. Des expériences furent faites pour voir si le chlorure de nitrosyle pourrait prendre une teinte aussi foncée en se solidifiant — sa couleur habituelle à l'état solide étant jaune — et on s'aperçut qu'un tube remplit de chlorure de nitrosyle et d'acide sulfureux pouvait passer presque par les mêmes teintes. On considéra donc le corps coloré comme du chlorure de nitrosyle en une forme particulière de l'état solide ; et on fit les analyses des échantillons en partant de cette hypothèse.

L'oxyde azotique fut par conséquent séparé des autres substances par fractionnement à la température de l'air liquide. Etant donné qu'à n'importe quelle température plus élevée il se dégageait des gaz qui attaquaient le mercure, le reste de l'échantillon fut agité avec du mercure et de l'acide sulfurique. D'après les réactions qui se passent dans le nitromètre de Lunge, on s'attendait à ce que ce traitement change les chlorures de nitrosyle ou les peroxydes d'azote en oxyde nitrique. Mais Knight a examiné pour nous l'action du mercure et de l'acide sulfurique sur les nitrates dans les mêmes conditions où nous opérions. Il a trouvé que la réduction en oxyde nitrique est complète. On peut donc, en toute sécurité, admettre que la décomposition des autres corps est quantitative. Après ce traitement les gaz qui furent retirés à la pompe consistaient uniquement en oxyde nitrique, oxyde nitreux, anhydride carbonique et anhydride sulfureux. Ceux-ci furent alors séparés par les procédés que j'ai indiqués dans mes communications précédentes. Il est à remarquer que, sauf dans un seul cas (celui du résidu non volatil) aucune des analyses n'est faite par une méthode indirecte. Dans tous les cas les substances furent isolées et pesées. Il est aussi à retenir que l'oxyde nitrique est obtenu en trois fractions différentes. Il y a d'abord, avant tout, la quantité obtenue par titrage du résidu non volatil. Deuxièmement il y a l'oxyde nitrique trouvé tout formé dans le récipient à échantillon ; enfin troisièmement il y a l'oxyde nitrique formé par l'action du mercure et de l'acide sulfurique sur d'autres substances. Ces trois quantités sont séparées dans le tableau suivant.

On fit dix-sept analyses par ce procédé sur des gaz d'une usine appartenant à MM. Spencer Chapman et Messel de Silvertown. L'usine consistait dans la suite habituelle de 4 chambres avec deux tours de Gay Lussac. Elle marchait d'une façon très régulière depuis quelque temps quand les expériences furent faites, et ne cessa pas de fonctionner pendant la durée des expériences. La consommation de nitre était de 2,58 p. de nitrate de soude pour 100 parties de soufre brûlé qui lui-même était des 47/100[e] du minerai. L'oxygène qui s'échappait était généralement de 6,3 $^0/_0$; et en prenant ce chiffre comme base, la perte de nitre peut être représentée par 0,86 c. c. d'oxyde nitrique par litre de gaz échappé. Les résultats de mes expériences se trouvent dans le tableau ci-dessous :

Numéros	Date (Avril)	Volume en litres	Acidité résiduelle	Sulfate de baryum en grammes	Nitre par titrage calculé en oxyde nitrique	Oxyde nitrique	Peroxyde d'azote calculé en oxyde nitrique	Oxyde nitreux	Nitre total calculé en oxyde nitrique	Anhydride sulfureux	Anhydride carbonique	Essais des Usines: Anhydride sulfureux	Essais des Usines: Peroxyde d'azote calculé en oxyde nitrique
1	3	19,3	1,16	0,0136	1,3	1,27	0,00	0,28	3,25	21,7	6,8	22,4	1,27
2		23,4	2,92	426	1,6	0,00	1,07	0,13	2,93	12,0	6,4	13,6	0,84
3	5	25,7	2,28	274	2,3	1,84	0,27	0,11	4,63	10,9	6,1	11,2	1,6
4		19,6	3,30	477	1,9	3,0	0,25	0,20	5,55	11,5	—	11,2	0,84
5	10	23,9	2,7	379	1,8	2,71	2,24	0,16	7,07	4,65	5,82	2,2	1,6
6		26,8	3,2	431	2,3	2,41	1,86	0,14	6,85	7,3	5,93	3,2	1,8
7		15,3	3,2	475	1,6	2,15	0,52	0,13	4,53	12,8	5,95	13,6	2,3
8	19	26,0	2,9	400	1,9	2,45	1,30	0,50	6,65	5,2	5,7	3,7	0,74
10		16,5	2,4	365	1,1	2,39	0,23	0,32	4,36	14,6	5,8	12,0	0,84
11	21	22,6	3,8	526	2,6	2,71	0,56	0,12	6,11	5,6	5,7	2,9	1,9
12		96,1	2,9	453	1,1	1,11	1,52	0,14	4,01	10,0	6,4	8,0	1,06
13	24	25,0	1,86	277	0,9	1,26	0,61	0,26	3,29	13,1	6,5	14,4	1,8
14		23,3	3,3	460	2,2	1,87	0,46	0,29	5,11	4,2	6,4	3,0	1,37
15		18,3	2,7	500	1,3	2,64	1,16	0,20	5,50	4,0	6,1	4,0	1,94
16	26	25,0	3,3	485	1,9	2,58	0,40	0,09	5,06	11,3	6,7	11,7	1,9
17		20,7	4,1	526	3,7	6,6	traces	(0,10)	(10,5)	(44)	(6,5)	64	0,6
18		18,3	2,95	400	2,1	2,14	0,43	0,10	4,87	12,6	6,3	10,0	1,27

L'*acidité résiduelle* dans cette table indique le nombre de centimètres cubes d'une solution 0,149 normal d'hydrate de baryum nécessaire pour neutraliser le résidu non volatil obtenu par traitement de 10 litres de gaz de sortie. Dans la colonne suivante on donne le poids de sulfate de baryum précipité. D'après ces deux chiffres on peut calculer à l'état d'oxyde nitrique la quantité d'oxydes d'azote contenus dans ce résidu. La colonne intitulée « Nitre par titrage calculé en oxyde nitrique » donne le résultat de

ce calcul. Dans tous les cas les nombres représentent les centimètres cubes de chaque substance par 10 litres de gaz de sortie. Les deux dernières colonnes donnent les résultats obtenus avec les essais habituels tels qu'on les fait dans les usines

Ainsi qu'il a déjà été dit, la perte de nitre serait représentée par environ 8,6 c. c. d'oxyde nitrique par 10 litres. Mais si nous prenons la colonne de chiffres qui représente les pertes totales d'oxydes d'azote qu'on trouve pour chaque échantillòn, nous voyons qu'il y a des fluctuations considérables, sans qu'on puisse dans aucun cas expliquer la perte complète La moyenne trouvée est d'environ 5,2 c. c. ou 60 $^0/_0$ seulement de la perte réelle. En ce qui concerne les autres chiffres nous voyons, que l'oxyde nitreux est variable, mais il est environ le même que dans mes expériences précédentes, et que l'anhydride carbonique est constant. L'anhydride sulfureux est très variable, et il est à remarquer que le peroxyde d'azote trouvé varie en raison inverse de l'anhydride sulfureux, diminuant quand il augmente et inversement. Or, une forte proportion d'anhydride sulfureux devrait naturellement entraîner la présence d'oxyde nitrique plutôt que de peroxyde d'azote. Néanmoins, les variations de l'oxyde nitrique ne correspondent pas du tout à celle de l'anhyride sulfureux. Il semble donc probable qu'il y a soit une réduction en azote ou même que dans les conditions des expéricnces la séparation de l'oxyde nitrique de l'azote et de l'oxygène ne soit pas complète. Or, la seule manière de s'assurer de la séparation complète est de se servir des tensions de vapeurs relatives dans les conditions de l'expérience. Car étant donné que l'oxyde nitrique réagit sur l'oxygène, il est évidemment impossible de faire un mélange connu d'oxyde nitrique, d'azote et d'oxygène, et de faire une analyse. Malheureusement nos connaissances sur l'oxyde nitrique sont peu nombreuses et peu sûres, la plupart des expériences ayant été faites avec des gaz impurs. Je n'ai pas pu faire de séries de déterminations sur les tensions de vapeur de l'oxyde nitrique à l'état solide à cause de la difficulté de mesurer des températures sur une aussi grande échelle. Toutefois, Olszewski donne comme point de fusion de l'oxyde nitrique 167° et comme tension de vapeur à cette température 138 millimètres. La tension de vapeur à 189° est près de 0,75 m. m. Avec ces données, en employant la méthode de Ramsay et Young, on peut calculer approximativement la tension de vapeur de l'oxyde nitrique solide à n'importe quelle température. La valeur ainsi trouvée pour 47°,7 absolu est de 0,03 m. m. et la perte correspondante pendant le fractionnement ne devrait être que de 0,8 c. c. par 10 litres. Mais les soubresauts pendant le fractionnement pourraient facilement augmenter cette perte dans une mesure notable. Toutefois l'analyse de l'échantillon 17 indique la possibilité d'obtenir tout l'oxyde nitrique. Pour réaliser cette expérience le fonctionnement des chambres de plomb fut dérangé de manière à faire échapper une grande quantité d'oxyde nitrique. La quantité d'oxyde nitrique trouvé dans cette expérience est sans doute plus forte, mais elle est encore inférieure à la perte d'oxyde nitrique à ce moment. Malheureusement, par suite d'un accident, une partie de cet échantillon fut perdu après qu'on eut pesé et séparé l'oxyde nitrique de telle sorte que les derniers chiffres de cette analyse ne sont qu'approximatifs. Toutefois, le chifffre donné pour l'oxyde nitrique est exact; et étant donné que l'absorption dans la tour de Gay-Lussac indiquait une perte augmentée de 6 à 7 centimètres cubes d'oxyde nitrique par 10 litres, — la perte totale étant donc de 15 à 16 centimètres cubes par 10 litres — nous voyons que la perte trouvée est trop faible d'environ 5 centimètres cubes. Ce déficit ne diffère pas beaucoup des 3,3 c. c. trouvés dans les autres analyses ; il est donc probable que la perte dans tous les cas est due à la même cause. Les deux causes plausibles sont (1) séparation incomplète pendant le fractionnement et (2) une réduction possible à l'état d'azote. Toutefois, une seule expérience avec des chambres à fonctionnement dérangé, n'est pas concluante. On ne pourrait être sûr de son fait que par suite d'une longue série d'expériences dans lesquelles on ferait varier dans de grandes proportions l'anhydride sulfureux.

Les notes que nous avons publiées peuvent se résumer de la manière suivante (1). La quantité de nitre perdue est très petite et inférieure à 10 $^0/_0$ de la perte totale (2). Une proportion considérable de nitre est perdue à l'état de peroxyde d'azote et d'oxyde nitrique ; le rapport relatif de ces deux quantités dépendant de la quantité d'anhydride sulfureux (3). Il se peut qu'il y ait une réduction à l'état d'azote. Il est probable que les pertes d'oxyde nitrique pourraient être diminuées si on parvenait à faire disparaître totalement l'anhydride sulfureux avant la sortie des gaz de la tour de Gay-Lussac.

Ces résultats sont en contradiction avec les premiers publiés par Hempel et Heymann (*Zeits. Electrochem.*, **1906**, p. 600). Ces auteurs se sont également servis d'air liquide pour leurs séparations. Mais tandis que nous séparions complètement et dosions à part chaque corps à l'état pur, Heymann et Hempel employaient une méthode indirecte. En mesurant les changements produits, en faisant détourner l'échantillon avec 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, ils prétendent avoir prouvé la présence de l'oxyde nitrique jusqu'à 0,1 $^0/_0$. Une telle quantité correspondrait à une perte de 6 parties de nitres pour 100 de soufre brûlé. Mais de semblables résultats sont sans valeur, car l'erreur expérimentale dans une méthode aussi indirecte est forcément très forte. En outre, la manière dont ils firent leur prise devait forcément leur faire perdre de l'oxyde nitrique. Aussi leurs résultats correspondent à des pertes supérieures à toutes celles qu'on trouve dans les usines bien conduites. Leurs conclusions sont donc inadmissibles.

Ces analyses ont été faites à University College Londres et je dois remercier Sir William Ramsay pour son aide pendant cette recherche.

Agencement rationnel des chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Par **M. H. Petersen.**

(*Zeitschrift für angervandte Chemie*, XX, p. 1101.)

Le principal reproche que l'on fait aux procédés de fabrication intensive de l'acide sulfurique, c'est que le plomb des chambres est plus rapidement attaqué en raison de l'élévation de température qui se manifeste. Cet inconvénient est compensé par l'économie réalisée sur les frais de premier établissement, économie qui est très notable étant donné le prix actuel du plomb. En raison de l'accroissement de production de son installation, le fabricant est mis en mesure d'amortir plus rapidement et par suite de tenir compte d'une destruction plus prompte des chambres.

Nous sommes loin de croire que les chambres soient aussi éprouvées qu'on l'a dit par le procédé intensif. Nous connaissons deux systèmes de chambres, de 7 000 mètres cubes environ de capacité, qui ont été mis en marche en même temps, il y a douze ans. Ces deux systèmes traitent la même blende et ont été construits pour une production de 3 kilogrammes d'acide à 50° Bé par mètre cube de chambre. Mais au bout de cinq ans de marche, l'un des deux systèmes a été modifié pour fournir 7 à 8 kilogrammes par mètre cube, tandis que l'autre est resté à son ancienne production. La température de la première chambre du système intensif s'élevait à 110° et celles des autres chambres à 70-80°. En raison de la formation de fuites dans les cuvettes, les deux systèmes ont dû être arrêtés, le système intensif au bout de onze ans, l'autre au bout de dix ans.

En mesurant l'épaisseur des parois de plomb, on a pu s'assurer que le système travaillant intensivement avait beaucoup moins souffert. Abstraction faite de la cuvette, l'usure du plomb n'était visible qu'à la partie antérieure du plafond de la première chambre, là où arrivent les gaz de Glover. A tous les autres endroits de la première chambre, on n'a pu constater aucune usure.

Par cet exemple, nous ne prétendons pas démontrer que la marche intensive ne nuit pas au plomb. Nous nous plaçons seulement au point de vue que le but du technicien doit être d'augmenter autant que possible la production tout en tenant compte du danger de destruction des appareils et cherchant à le diminuer.

D'autres objections encore sont faites contre la production intensive. Le chef de fabrication déplore la perte de son ancienne tranquillité et, en effet, dès qu'un accident survient aux pulsomètres, au compresseur d'air, à la station électrique, aux générateurs de vapeur, aux ventilateurs, etc., tout le système est dérangé ce qui a pour conséquence la chute de la production et la perte d'acide azotique.

Par l'adoption d'un double circuit de Glover et de Gay-Lussac et d'un régulateur des chambres [1], nous croyons avoir réduit à néant toutes les objections faites contre le système intensif. De plus, le double circuit permet l'utilisation maximum de la capacité des chambres.

Dans la marche intensive, pour maintenir une plus grande quantité d'oxydes d'azote en circulation dans le système, on est obligé d'augmenter le nombre ou la capacité des tours de Gay-Lussac. D'un autre côté, pour ne pas éprouver de perte de composés nitrés, on doit aussi augmenter le volume de la tour de Glover de façon à lui permettre de dénitrer complètement la plus grande quantité d'acide nitreux obtenue.

L'augmentation de volume du Gay-Lussac est limitée par celle du Glover qui en est la conséquence. La grandeur du Glover est limitée par la nécessité d'obtenir un acide parfaitement dénitré et ayant au moins 60° Bé. Pour une quantité donnée de gaz de grillage, on ne peut dénitrer qu'une quantité limitée d'acide nitreux en observant les conditions qui précèdent. Quand cette quantité est dépassée, l'acide qui s'écoule du Glover est encore nitreux, s'il a conservé sa densité, ou bien il n'est plus assez concentré pour être envoyé au Gay-Lussac si l'on a cherché à atteindre une dénitration parfaite.

La nécessité d'observer ces conditions semble limiter la quantité d'oxydes d'azote que l'on peut maintenir en circulation dans un système de chambres. Il est vrai que l'on pourrait ramener l'acide du Glover à la densité nécessaire par concentration particulière, mais ce moyen est à peine acceptable.

On est en mesure d'augmenter la production d'un système de chambres par un accroissement de la quantité d'oxydes d'azote en circulation si l'on emploie, à côté du système ordinaire de tours de Glover et de Gay-Lussac un second système de tours semblables fonctionnant indépendamment des autres. Les premières sont alimentées avec de l'acide nitreux à 60° Bé tandis qu'un acide plus faible circule dans les autres. La concentration de cet acide doit être telle qu'il puisse d'une part absorber facilement les oxydes d'azote et, de l'autre, les céder de nouveau par l'action de l'acide sulfureux, sans qu'il y ait besoin d'avoir recours à l'emploi d'une température élevée ni d'une dilution quelconque. L'acide à 54-58° Bé répond à ces conditions. Le second système indépendant de tour de Glover et de Gay-Lussac est alimenté avec cet acide. Les oxydes d'azote qui se dégagent des chambres sont en majeure partie absorbés par l'acide faible qui ruisselle dans le premier Gay-Lussac. L'acide faible nitré est renvoyé au sommet d'une tour de Glover spéciale où il est très rapidement dénitré en raison de sa dilution. Les oxydes d'azote qui n'ont pas été absorbés par l'acide faible du premier Gay-Lussac le sont par

(1) Ces dispositions ont été l'objet de demandes de brevets dans les principaux pays.

l'acide concentré du second. En employant un système de chambres ordinaires, la disposition successive des différents appareils est la suivante :

1° Tour de Glover alimentée d'acide nitreux à 60° Bé et d'acide dilué ;
2° Tour de Glover alimentée d'acide nitreux à 54-58° Bé provenant de la tour de Gay-Lussac :
3° Chambres de plomb ou appareil remplissant le même but ;
4° Tour de Gay-Lussac alimentée d'acide du Glover à 54-58° Bé ;
5° Tour de Gay-Lussac alimentée d'acide du Glover à 60° Bé.

A la suite des chambres se place un régulateur dont il sera parlé plus loin.

Les tours de Glover et de Gay-Lussac 1 et 5 constituent le premier système représentant en quelque sorte un circuit extérieur. Les tours de Glover et de Gay-Lussac forment le second système ou circuit intérieur.

Grâce à ce double circuit la capacité de productiod des appareils est notablement accrue et, de plus, leur usure est fortement diminuée. Au lieu de se faire dans les chambres, la majeure partie des réaction s'effectue dans les deux tour de Glover placées en avant, lesquelles sont remplies de matériaux absolument insensibles aux gaz nitreux et aux liquides.

Le double circuit permet de réduire au minimum la production d'acide impur, car il permet d'absorber la presque totalité de l'acide azoteux dans l'acide sulfurique à 54-58° Bé et de traiter cet acide nitreux dans la seconde tour de Glover où les poussières n'arrivent pas. Le premier Gtover ne reçoit que l'acide à 60° chargé des dernières traces d'acide nitreux qu'il a absorbées dans la seconde tour de Gay-Lussac. La quantité d'acides produit dans le premier Glover, acide qui est toujours sale, est ainsi réduite au minimum.

Il est à remarquer en outre que la seconde tour de Glover remplit le rôle de tour de dénitration intermédiaire, tour que l'on a cherché à placer partout, excepté là où elle doit être.

Avant de communiquer les résultats obtenus à l'aide du double circuit, nous décrirons encore le mode d'action du régulateur des chambres, indispensable dans tout système travaillant d'une façon intense.

Un système intensif est, plus que tout autre, exposé aux irrégularités ordinaires. La plus fréquente est le dégagement de l'acide sulfureux de la dernière chambre et sa pénétration dans la tour de Gay-Lussac où il gêne la formation de l'acide nitreux ; à la partie supérieure de la tour, il peut même mettre en liberté l'acide azoteux déjà combiné. Il en résulte, en outre, que l'acide qui s'écoule du premier Gay-Lussac et qui est envoyé au Glover est pauvre en produits nitreux. Le déficit en acide azoteux ainsi causé peut être compensé par une arrivée plus considérable d'acide azotique. Si on néglige de le faire pour une raison quelconque, il peut arriver que l'acide sulfureux parvienne jusqu'à la cheminé. Mais même si l'on a reconnu cet accident à temps, il n'est pas certain que l'on ait réussi à augmenter dans la mesure nécessaire l'arrivée d'acide azotique. Si l'addition est trop faible, le mauvais fonctionnement persiste pendant un temps encore assez long, car la distance que les gaz du Glover ont à parcourir à travers les chambres pour aller au Gay-Lussac est longue. Si on en introduit trop, il peut facilement arriver que le Gay-Lussac n'absorbe pas complètement l'excès d'acide azoteux.

Parmi les nombreuses autres cause de mauvais fonctionnement, nous citerons encore les suivantes : trop faible apport d'acide azotique, vitesse trop faible du ventilateur, résistance anormale de l'ensemble des appareils, teneur variable des gaz en acide sulfureux (surtout quand on grille de la blende), manque ou excès de vapeur d'eau, température trop élevée à la fin du système.

Le régulateur des chambres prévient tous ces inconvénients. Il se compose d'une tour alimentée d'acide nitreux à 55°, froid ; cet acide circule toujours dans la même tour. Cet acide est capable d'absorber complètement tous les agents qui gênent la formation de l'acide azoteux et qui sont principalement l'acide sulfureux, la vapeur d'eau et la chaleur.

Si de l'acide sulfureux pénètre dans le régulateur, il est fixé avec mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide azoteux. Les gaz qui étaient trop pauvres en acide azoteux avant leur entrée dans le régulateur sont ainsi enrichis et contribuent à la formation d'un acide plus riche en produits nitreux dans le Gay-Lussac. Le résultat obtenu est le même que si l'on avait augmenté l'arrivée d'acide azoteux.

Dans le cas contraire, si les gaz renferment trop d'acide nitreux à leur sortie des chambres, l'acide du régulateur est capable d'en absorber une partie et de soulager ainsi les tours de Gay-Lussac.

L'excès d'acide azoteux peut aussi provenir de ce que l'arrivée d'acide sulfureux a diminué. On peut dire qu'en principe un système de chambres de volume déterminé exige une quantité parfaitement déterminée d'oxydes d'azote pour une production donnée, cette quantité de produits nitreux devant être maintenue en circulation. Si l'arrivée d'acide sulfureux, et par suite aussi la production, faiblissent pour une raison quelconque la quantité précédente d'oxydes d'azote ne peut plus rester en circulation ; il en faut moins et dans les systèmes ordinaires l'équilibre se rétablit de lui-même par le fait que la réduction va jusqu'à l'acide hypoazoteux qui se dégage à l'extrémité du système.

Quand on interpose un régulateur sur le trajet des gaz, on évite que l'excès d'oxydes d'azote soit enlevé à l'atmosphère des chambres lorsque l'arrivée d'acide sulfureux vient à faiblir. Dans un cas où le régulateur était alimentée avec de l'acide à 54° Bé, nous avons pu constater qu'il s'était chargé de produits nitreux jusqu'à en contenir une proportion équivalant à 8 $^0/_0$ d'acide azotique à 36° Bé.

Quand l'arrivée d'acide sulfureux devient plus active, ces produits nitreux sont utilisés et remis en circulation.

Le régulateur permet en outre une meilleure utilisation du volume des chambres dont on dispose ; comme on n'a plus à craindre la formation de produits nitreux dans le Gay-Lussac, on peut surcharger davantage les chambres.

Comme on peut laisser pénétrer l'acide sulfureux dans les dernières portions des chambres sans aucune appréhension, on évite la formation d'acide hypoazotique et d'acide azotique, ce qui diminue l'attaque du plomb et s'oppose aux pertes résultant de la formation de ces oxydes d'azote difficilement absorbables. Le régulateur s'applique également aux systèmes de chambres à faible production ; il permet de les conduire de telle façon que l'acide sulfureux arrive à peu de distance du Gay-Lussac.

Le premier régulateur a été installé fin juin 1905 à Lazyhütte dans la Haute-Silésie. La température régnant à cette époque était très élevée, si bien que l'on devait sacrifier tous les jours 1 500 kilogrammes d'acide azotique pour produire 40 tonnes d'acide à 50°, à l'aide de blende pauvre en soufre. La capacité des chambres était de 7 200 mètres cubes.

Pour construire le régulateur, on s'est servi d'une ancienne tour à réaction alimentée autrefois avec de l'acide à 43° Bé. Dès que ce régulateur a été mis en marche, la consommation d'acide azotique a baissé de plus de la moitié.

La moyenne annuelle de consommation de l'acide azotique a été abaissée de 25 %, en même temps que la production était augmentée de 20 %, c'est-à-dire qu'elle était portée à 8 kilogrammes d'acide à 50° Bé par mètre cube de chambre.

Tout dernièrement, la Kunigundenhutte, dans la Haute-Silésie, a mis en marche un régulateur associé au double circuit.

Le système, qui avait été construit et mis en marche l'année précédente par un grand bureau d'installation, comprenait deux tours de Glover, 2 500 mètres cubes de chambres et deux tours de Gay-Lussac. Une fois en marche régulière, il produisait journellement 12 tonnes d'acide à 50° Bé en consommant 2,7 % d'acide azotique à 36° Bé (moyennes de trois mois).

Fin septembre, on supprima l'une des tours de Glover, on amena l'acide nitreux au premier Glover et on alimenta l'ancienne tour à dénitration avec de l'acide faiblement nitreux. On craignait que le ventilateur placé entre les deux premières tours ne soit attaqué ; mais ces craintes étaient vaines, puisqu'il fonctionne depuis déjà 8 mois sans accident.

D'octobre à mars, pendant les mois d'hiver, on a pu produire 14,4 tonnes par jour en consommant 1,9 % d'acide azotique.

Pendant l'automne 1906, on décida de doubler l'installation des fours de grillage ; nous garantîmes de traiter une quantité double de gaz qu'avec l'ancienne disposition, grâce au double circuit et au régulateur, tout en maintenant la consommation d'acide azotique au même chiffre. L'installation des deux tours nécessaires pour cette modification coûta au total 25 000 francs.

Le 17 avril l'agrandissement fut commencé et l'on mit deux fours en marche chaque jour (18, 14 et 20 avril). Les deux derniers fours ne purent être allumés faute d'ouvriers.

La mise en marche se fit sans aucune difficulté ; pendant les dix derniers jours d'avril, on put déjà obtenir une production journalière moyenne de 21 tonnes avec une consommation de 1 1 % seulement d'acide azotique, correspondant à 9 kilogrammes environ par mètre cube de chambre, car il n'y avait que 2 300 mètres cubes environ d'utilisés. Ce résultat est très satisfaisant si l'on considère que la *blende grillée ne contenait que 19 % de soufre utile et aux nombreuses difficultés que comporte* le grillage de la blende.

L'arrivée de gaz variait constamment pendant toute leur journée ; la teneur en acide sulfureux était comprise entre 1 et 6,5 % (en volume). Pendant les dix jours en question, la quantité de blende brute grillée a varié comme suit : 26, 24, 23, 28, 30, 32, 31, 30, 27 et 28 tonnes. De plus, l'activité des fours variait constamment d'une heure à l'autre, selon la diligence des ouvriers.

La température extérieure étant de 32°, celle de la première chambre était de 85° et celle de la dernière chambre, à sa partie postérieure, de 75°. Ceci prouve l'activité avec laquelle travaillait la dernière portion des chambres. De plus, il est à remarquer que la température de la première chambre est relativement faible. Lorsque l'arrivée d'acide sulfureux devenait trop faible, la température s'abaissait à 70° en avant et à 45° dans la dernière chambre.

En marchant dans ces conditions, le régulateur peut déployer toute son activité. L'acide qui y circule a gardé sa même concentration pendant toute la durée de l'essai et il n'a pas été nécessaire de le changer. Voici les indications concernant la densité et sa teneur en acide nitreux, calculé en pour cent d'acide azotique à 36° Bé :

21 avril.....	54,8-0,45			
22 »	54,5-1,06	54,7-0,96	56,0-1,01	55,0-0,44
23 »	53,6-0,4	54,4-0,44	54,4-0,44	
24 »	53,2-0,55	53,9-0,58	53,9-0,48	53,9-0,58
25 »	53,9-0,44	54,2-0,5	54,2-0,5	55,0-1,49
26 »	56,1-1,89	56,9-2,17	57,1-1,25	
27 »	56,9-2,17	55,3-2,07	56,0-1,01	
28 »	56,1-1,45			
29 »	54,7-1,18			
30 »	53,0-0,99			

La densité de l'acide circulant dans le circuit intérieur (2e tour de Glover, 1er tour de Gay-Lussac) était au début de 48° seulement. Elle augmenta d'elle-même à 54° en quelques jours et resta ensuite constante.

La richesse en acide azotique de l'acide nitreux faible s'éleva jusqu'à 1,67 %, tandis que l'acide nitreux fort marquait 61°,3 et contenait 2,5 % d'acide azotique. La circulation se faisait à raison de 30 à 40 tonnes par 24 heures.

Dans le procédé intensif l'appareillage accessoire des tours de Glover et de Gay Lussac nécessite une attention particulière. Le remplissage des tours de Glover doit être particulièrement soigné, car elles doivent dénitrer et concentrer la plus grande quantité possible d'acides nitreux. La difficulté est encore plus grande si les gaz de grillage renferment des poussières.

Quand on projette une nouvelle installation, on n'a pas à décider quels sont les volumes à donner au Gay-Lussac et au Glover. La question doit être comprise comme suit : pour un volume de chambres donné et une production d'acide déterminée, il faut introduire une quantité déterminée d'oxydes d'azote sous forme d'acide nitreux. La première question est donc de savoir quel est le Gay-Lussac nécessaire pour absorber l'oxyde d'azote à maintenir en circulation.

En supposant qu'il faille journellement 100 tonnes d'acide nitreux à 4 %, les tours de Gay-Lussac doivent former cette quantité sans perte. C'est donc la capacité d'absorption des tours de Gay-Lussac, et non leur volume par rapport à celui des chambres, qui entre en ligne de compte.

La deuxième question à résoudre est celle-ci : quel est le Glover nécessaire pour décomposer complètement et concentrer l'acide nitreux dont on a besoin ?

La distribution mécanique de grandes quantités d'acide sur toute la section des tours se fait facilement à l'aide d'un appareil rotatif formé de bras d'égale largeur mais de longueurs différentes.

La question des eaux résiduaires dans l'industrie des sels de potasse.

Par **M. H. Weigelt.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XX, p. 1037)

L'existence d'une riche faune dans les eaux de la mer prouve suffisamment que les eaux résiduaires de l'industrie des sels de potasse, si l'on fait abstraction des concentrations élevées, ne sont pas nuisibles à l'existence des poissons. Il ressort de là qu'il suffit d'étendre les eaux résiduaires dans une certaine proportion pour éviter leur action nuisible. La nécessité de cette dilution est d'ailleurs générale pour toutes les eaux industrielles ; la preuve en est que les usines qui se créent maintenant cherchent beaucoup plus que par le passé à s'installer à proximité de cours d'eau abondants.

Pour l'industrie des sels de potasse, il n'est malheureusement pas possible de rechercher le voisinage de forts cours d'eau et l'on doit se contenter de ceux que la nature offre.

Les eaux industrielles rejettent souvent des constituants plus nuisibles que ceux de l'industrie des sels de potasse, cependant même les acides forts qui pénètrent dans les eaux courantes ne sont pas absolument nuisibles car les impuretés naturelles de l'eau constituent un moyen d'épuration naturelle. On sait depuis longtemps que la proportion de chaux, ou mieux de bicarbonate de chaux, dans les eaux, varie dans de larges limites, cependant on ne peut montrer au moyen d'exemples qu'elles sont les quantités absolues de carbonate qui peuvent entrer en action.

Par des centaines d'essais des différentes eaux allemandes, j'ai constaté que le pouvoir de neutralisation varie entre 20 (Bober) et 240 (Rems). Sous le nom de pouvoir de neutralisation je comprends le nombre qui indique combien un litre d'eau peut neutraliser de milligrammes d'acide sulfurique (SO^3) avant de devenir acide.

En tenant compte de tous ces chiffres on peut calculer que l'eau du Rhin, au moment des basses eaux, entre Düsseldorf et Cologne, peut neutraliser en 24 heures la quantité d'acide sulfurique que l'on produit annuellement en Allemagne et qui est de 1 300 000 tonnes

Le pouvoir de neutralisation de l'eau est donc de nature à nous rassurer sur les inconvénients de l'introduction d'acide libre dans les eaux courantes.

Il faut aussi remarquer que les bicarbonates peuvent agir par une partie de leur acide carbonique sur les alcalis libres ; ils peuvent donc même décomposer les sels de fer et les rendre moins nuisibles. Les sels des autres métaux lourds sont dans le même cas, mais ceux-ci ne jouent pas un rôle pratique, car en raison de leur valeur on se garde bien d'écouler ces sels. Pour donner une idée des énormes quantités de chaux que peut neutraliser l'eau du Rhin, entre Düsseldorf et Cologne, calculons la quantité de chaux qui est contenue dans l'eau de ce fleuve en supposant un débit de 1 000 mètres cubes par seconde et un pouvoir de neutralisation d'environ 100 milligrammes.

Si nous admettons que les bicarbonates soient transformés en carbonate, cette masse représente un bloc cubique de calcaire d'environ 20 mètres d'arête, qui est entraîné journellement.

Les constituants permanents des eaux résiduaires qui entrent en ligne de compte sont : le sel marin, le chlorure de magnésium, le chlorure de potassium, le sulfate de magnésium et le chlorure de calcium, en proportions plus ou moins variables. D'après Precht, les eaux résiduaires de densité 1,319 comptent :

Chlorure de potassium	1,25 %
» de sodium	0,95 »
» de magnésium	29,50 »
Bromure de magnésium	0,30 »
Sulfate de magnésium	2,22 »
Eau	65,78 »
Total	100,00 %

Je ne dois pas négliger de dire que le mélange des différents sels pourrait exercer une action diverse, par exemple, sur les poissons, mais les essais entrepris dans ce sens ne sont pas encore terminés.

Parmi les moyens dont nous disposons pour éviter une action nuisible, j'ai déjà cité la dilution et aussi les processus qui s'accomplissent naturellement au contact des eaux et que je désigne sous le nom d'épuration naturelle. Nous possédons encore à notre disposition les procédés d'épuration chimique, mais ces procédés sont de peu de valeur dans le cas particulier, et enfin les dispositifs de décantation pour retenir les affaires en suspension. Dans le cas de la dilution, il est essentiel de réaliser un mélange intime de l'eau résiduaire avec l'eau qui doit l'entraîner, la façon dont ce mélange s'accomplit est peu connue jusqu'ici. On s'est contenté jusqu'à maintenant de supposer que la totalité de l'eau courante sert à produire la dilution de l'eau et l'on a admis que le mélange de l'eau chargée de sels s'effectue rapidement de lui-même, mais Karl Kraut a montré le premier qu'il n'en est pas du tout ainsi.

Il a observé que dans l'Elbe, les eaux salées, évacuées par les usines qui exploitent les schistes cuprifères, restent très longtemps sur la rive gauche de l'Elbe. On peut suivre leur présence pendant de nombreux kilomètres et cette particularité a donné lieu à de nombreux inconvénients pour les usines de captation d'eau de Magdebourg. J'ai eu l'occasion d'étudier cette question pour le compte des fabriques de couleurs d'Elberfeld et j'ai pris de nombreuses photographies des eaux résiduaires pendant leur mélange avec l'eau. L'appareil de démonstration est un cylindre de 20 centimètres de diamètre, obturé à ses deux extrémités, dans lequel coule l'eau empruntée à une canalisation municipale. Si l'on introduit suivant l'axe de l'eau colorée, de densité à part égale à 1, on voit qu'il se forme un cône nettement reconnaissable ; quand la vitesse de l'eau augmentée, le cône s'allonge.

Si le liquide est plus léger que l'eau, le cône se dirige vers la partie supérieure, s'il est plus lourd, comme c'est la cas des solutions salines, il s'incline vers le bas ; enfin si l'eau colorée est introduite par le fond du cylindre, il se forme un cône. En opérant avec une solution colorée de sel marin à 10 °/₀, on voit que le mélange est plus difficile et si la solution atteint 30 °/₀, elle coule au fond de l'eau sans plus se mélanger. On comprend par suite, que les solutions très concentrées puissent parcourir plusieurs kilomètres au fond des cours d'eau sans se mélanger.

Un exemple m'a été fourni il y a quelques années par des recherches faites pour l'Association des pêcheurs autrichiens qui désiraient savoir la cause de la mort des poissons de l'Enz. Les usines Alpinen Montanwerke avaient rejeté dans l'Enz une grande quantité de poussières, contenant à côté de 0,9 °/₀ de cyanure de potassium, environ 30 °/₀ de sels faiblement solubles sous forme de cyanures jaune et rouge, ainsi que de sel marin. Ces sels sont par eux-mêmes assez inoffensifs, mais ils étaient très finement divisés dans ces poussières. A 7 ou 8 kilomètres en aval, on vit sur la rive un gros poisson qui paraissait n'être nullement importuné. Des pêcheurs voulurent s'en emparer, il nagea vers le milieu, plongea et reparut mort presque aussitôt ; il avait pénétré dans la couche riche en cyanure de potassium. Ceci prouve que la solution concentrée avait coulé pendant 7 à 8 kilomètres sans se mélanger avec l'eau.

Il faut aussi considérer que la présence du sel dans l'eau destinée à l'alimentation publique présente de graves inconvénients. D'après mes essais, on ne peut pas reconnaître au goût 1 gramme de sel marin par litre. En ce qui concerne l'eau destinée aux animaux, le Prof. Zuntz a trouvé que l'eau destinée au gros bétail ne doit pas contenir plus d'un gramme de chlorure de magnésium par litre, si l'on admet qu'une tête de gros bétail consomme 30 litres d'eau par jour, on voit qu'elle ne doit pas prendre plus de 30 grammes de sel et au maximum, 30 grammes de chlorure de magnésium. Il faut aussi tenir compte des intérêts de l'agriculture, qui a besoin d'eau parfaitement pure pour ses irrigations.

Le Prof. König a montré, il y a déjà 20 ans, que la présence d'un demi gramme de sel marin dans l'eau appauvrit beaucoup la récolte ; une eau salée rend solubles les matières nutritives du sol et les entraîne dans les couches profondes.

Ces essais ont été repris par Orlh, qui est d'avis que l'on peut atteindre 0,75 de sel par litre et en général, jusqu'à 1 gramme de sels résiduaires sans qu'il en résulte des dommages sensibles.

Les essais comparatifs faits dans des pots à fleurs avec du trèfle, du gazon et un mélange des deux, arrosés les uns d'eau pure et les autres de lessives de Kiesérite et de chlorure de potassium à la teneur de 1 °/₀₀, n'ont pas donné des résultats bien positifs, mais il n'en reste pas moins vrai qu'on a pu constater sur les prairies libres, que le gazon dépérit peu à peu quand elles sont arrosées avec de l'eau contenant des sels résiduaires.

L'industrie est également intéressée à avoir des eaux aussi pures que possible ; les tanneries et les teintureries se plaignent en particulier lorsque l'eau dont elles se servent est salée.

L'eau salée employée pour le lavage des tissus, détermine la formation de savons de chaux et de magnésie insolubles qui imprègnent le tissu et provoquent des taches lors de la teinture.

La papeterie redoute aussi l'eau salée car le collage des fibres est alors rendu plus difficile. Il est facile de voir que l'eau salée renfermant du chlorure de magnésium ou d'autres sels ne saurait convenir pour la brasserie.

Quand on cherche à provoquer la fermentation de l'orge avec de l'eau salée, cette fermentation s'effectue d'une façon anormale.

Toutes les industries qui emploient la vapeur désirent, avec raison, une eau aussi pure que possible pour éviter les désagréments occasionnés par la formation de dépôts dans les chaudières. En général, les sels de chaux et de magnésie sont particulièrement dangereux, cependant le Prof. Precht a constaté que l'alimentation des chaudières avec des eaux résiduaires renfermant de 400 à 600 milligrammes par litre ne présente aucun inconvénient.

La vidange de la chaudière n'est nécessaire que lorsque la concentration a atteint 10 °/₀ par litre. Il

estime même qu'une teneur moyenne de 400 à 700 milligrammes par litre n'occasionne aucun désagrément, en supposant que la chaudière soit parfaitement étanche, car à l'endroit des fuites qui pourraient exister les chlorures sont très dangereux par le fait qu'ils favorisent la rouille. Mais les opinions sur ce point sont très différentes et, d'une façon générale, l'industrie estime que l'eau salée et, en général, l'eau renfermant des chlorures est nuisible aux chaudières.

Pour juger de la teneur en sel d'une eau on se borne généralement à déterminer le degré de dureté; ce degré indique le nombre de milligrammes de chaux contenus par litre. La méthode de Wartha donne des valeurs plus satisfaisantes et le gouvernement prescrit, dans l'intérêt de l'industrie que le degré de dureté des eaux courantes doit être porté à 45 au maximum par l'introduction des eaux résiduaires. Ce chiffre correspond en général à 450 milligrammes environ de chlore par litre.

Nous arrivons maintenant aux conditions d'existence des poissons. Les poissons marins supportent très bien la présence du sel, et, même dans la mer du Nord, qui renferme 3 % de sel, on rencontre une faune nutritive très riche. Les poissons supportent sans dommage 15 à 20 grammes de sels par litre, mais il ne suffit pas que les poissons ne soient pas affectés, il faut encore que les eaux industrielles ne s'opposent pas à l'existence de la faune minuscule qui assure leur subsistance ; or, les animalcules servant à la nourriture des poissons ne supportent que de 5 à 10 grammes par litre.

Voici quelques chiffres à ce sujet :

	Chlorure de magnésium		Chlorure de calcium	Eaux résiduaires
Faune minuscule :				
Daphnides	3,5- 5	4- 5	—	—
Infusoires	5-20	—	5-20	—
Cyclopodes	4- 9	4	4- 9	10-20
Larves d'insectes	10-15	4- 5	4-15	15-20
	9-10	5-7,5	9-15	10-20
Limaçons	15-20	—	9-15	—
Poissons :				
Salmonides	10-15	10-15	11-15	—
	10-15	10-15	10-15	—
Carpes	10-20	10-20	10-20	—
Anguilles	15-20	15-20	—	—

Pour éviter tous ces inconvénients, Karl Kraut a proposé de construire un canal conduisant directement les eaux résiduaires dans la mer du Nord, ce qui éviterait évidemment de souiller les eaux courantes, mais il est visible que le canal couterait de nombreux millions et que cette solution n'est pas pratique.

Comme il n'existe pas de procédé d'épuration chimique capable de rendre les eaux inoffensives il ne reste, ou qu'à les diriger directement vers la mer ou qu'à les éliminer d'une autre façon consiste à les réintroduire dans les galeries d'extraction après qu'on les a ramenées à l'état solide par un procédé quelconque. On peut songer à évaporer ces eaux pour employer leurs résidus comme remblayage, mais cette évaporation est coûteuse et a plusieurs conséquences fâcheuses.

Le Prof. Mehner s'est particulièrement occupé de cette question, mais elle paraît encore peu avancée, Voici cependant le résumé de sa proposition :

Les solutions riches en chlorures de magnésium sont additionnées de 10 % de chaux qui précipite la magnésie et donne la masse solide connue sous le nom de ciment de Sorel. Le durcissement de cette masse ne se fait pas instantanément, elle reste fluide pendant une demi heure environ, mais ensuite elle devient si résistante que l'on peut en former des colonnes de 10 à 15 centimètres de diamètre à la base sur 1 mètre de hauteur. Pendant le temps où la masse reste fluide, il est facile de la mélanger avec du sable, des cendres, ou quelqu'autre résidu du même genre. C'est avec ce mélange que l'on comble les vides qu'a laissés l'extraction des sels de potasse. Mais il existe un autre moyen pour arriver au même but. Le chlorure de magnésium peut être évaporé à très bon marché à l'aide d'un bâtiment de gradation ; on peut activer l'opération à l'aide des fumées d'une chaudière bien que les gaz de la combustion soient très humides, beaucoup plus humides que l'air, surtout quand on brûle des lignites humides, la lessive hygroscopique se concentre et donne le chlorure de magnésium à 6 molécules d'eau.

A température élevée ce sel s'effleurit à son tour et donne un sel à 4 molécules d'eau. Ce sel à 4 molécules se comporte dans les lessives résiduaires ordinaires exactement comme le plâtre dans l'eau : il reprend les deux molécules d'eau qu'il avait abandonnées.

Si le sel a été mélangé dans une proportion convenable avec la lessive résiduaire, celle-ci est déshydratée et l'on obtient finalement du sel à 6 molécules d'eau. La proportion est facile à calculer sachant que les lessives résiduaires renferment environ 10 molécules d'eau ; la réaction se fait très rapidement, si l'on opère à chaud en 1 à 2 minutes et si l'on opère à froid le durcissement dure 24 heures au maximum.

On peut d'ailleurs s'arranger si on le désire pour qu'il se fasse plus lentement. Le sel à 4 molécules d'eau étant un corps solide, il suffit de l'employer en morceaux assez gros pour que la réaction

soit ralentie et l'on peut aussi s'arranger pour que la masse se maintienne pendant 10 minutes à l'état pâteux. Le procédé serait donc le suivant :

On prépare le sel à 4 molécules d'eau par simple dessiccation du sel à 6 molécules à température élevée, il suffit de chasser 2 molécules d'eau. Ce sel à 4 molécules est mélangé avec de la lessive résiduaire, le mélange devient pâteux et on peut le couler dans les espaces à combler.

Ce procédé présente de grands avantages sur le remplissage au moyen de sable. Le sable est inévitablement plus dense que le liquide et l'on a certaines difficultés à vaincre, le sel est au contraire très léger il a à peu près la même densité que la lessive elle-même, ce qui évite que les masses ne se séparent par différence de densité. On peut d'ailleurs ajouter du sable à la masse avant que le durcissement ne se produise ; cette addition ne nuit pas à la dureté finale du mélange.

Au sujet de ce procédé, le Dr Kubierschky, de Brunschweig, fait la remarque suivante : Les lessives résiduaires se composent de chlorure de magnésium et d'eau, dans le rapport moléculaire de 1 à 12. Elles constituent en quelque sorte un hydrate à 12 molécules d'eau. Pour transformer cet hydrate en hydrate solide à 6 molécules d'eau, il faut fixer la moitié de l'eau qu'il renferme, soit 6 molécules. Pour effectuer cette fixation avec un hydrate à 4 molécules d'eau, il faut évidemment 3 molécules de cet hydrate. En d'autres termes il faut ajouter 3 molécules d'hydrate à 4 molécules d'eau à chaque molécule d'eau résiduaire.

C'est-à-dire que l'on doit évaporer 75 % de l'eau résiduaire pour la transformer en hydrate à 4 molécules et mélanger le résidu avec les 28 % d'eau résiduaire non évaporée. Or, l'expérience technique a montré que la transformation de 75 % de lessive résiduaire en hydrate à 4 molécules occasionne des frais plus considérables que la transformation de la totalité de l'eau résiduaire en hydrate solide à 6 molécules d'eau, par conséquent les avantages du procédé sont plus apparents que réels.

Le Prof. Weigelt pense que le principal reproche que l'on puisse faire aux fabricants de sels de potasse, c'est qu'ils ne diluent pas suffisamment leurs eaux résiduaires avant de les rejeter dans les cours d'eau. On sait en effet, qu'en raison de la très grande différence de densité existant entre l'eau résiduaire et l'eau ordinaire le mélange ne s'effectue qu'avec une difficulté considérable. L'expérience de ces dernières années a établi que le mélange intime de l'eau résiduaire avec l'eau courante peut être obtenu rapidement, sans dilution préalable, au moyen d'un ajutage mélangeur. Les fabriques qui sont, en général, situées à un niveau sensiblement plus élevé que le fleuve, conduisent les eaux résiduaires au fleuve avec une pression considérable. Ces eaux s'échappant par un orifice étroit créent une aspiration d'eau courante et le mélange se trouve très rapidement réalisé dans l'espace de 100 à 200 mètres. Par conséquent, on ne peut pas dire que ce soit une grosse erreur de rejeter les eaux résiduaires sans les diluer préalablement, il suffit de les déverser comme il vient d'être dit.

On a constamment observé que dans tous les cours d'eau qui reçoivent des eaux résiduaires il se précipite de la magnésie. Les causes de cette précipitation sont multiples, mais il est certain que les processus chimiques jouent le principal rôle. Assurément, les plantes aquatiques absorbent de grandes quantités de magnésie ; il résulte de ces circonstances, qu'il s'effectue une sorte d'épuration naturelle des eaux résiduaires. B. Heinz, de Hanôvre, a fait breveter [1] un procédé d'utilisation chimique du chlorure de magnésium contenu dans l'eau résiduaire. Ce chlorure est décomposé en magnésie qui peut être obtenue à tout état de pureté, désiré, tandis que le chlore est fixé sous forme de chlorure de baryum. Ce procédé est d'autant plus intéressant que les deux produits ont une très grande importance et un débouché sérieux qui est encore *susceptible d'argumentation.*

---

1) D. R. P., 186738.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 janvier 1909. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1909.

Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard (Emile), Appell, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Lévy (Maurice), Boussinesq, Desprez, Léauté, Sébert, Vieille.

Section III. Astronomie. — MM. Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Baillaud, Hamy.

Section IV. Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyon, Hatt, Bertin.

Section V. Physique générale. — MM. Lippmann, Violle, Amagat, Gernez, Bouty.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier, Lemoine, Haller, Le Chatelier, N...

Section VII. Minéralogie. — MM. Lévy (Michel), Lacroix, Barrois, Douvillé, Wallerant, N...

Section VIII. Botanique. — MM. Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller, N...

Section IX. Economie rurale. — MM Schlœsing Chauveau, Müntz, Roux, Schlœsing (fils), Maquenne.

Section X. Anatomie et zoologie — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Delage, Boursier, Henneguy.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre.

Secrétaires perpétuels. — M. Darboux pour les sciences mathématiques, M. van Tieghem pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. de Freycinet, Haton de la Goupillière, Cailletet, Carnot (Adolphe), Rouché, Picard (Alfred), Labbé, Bonaparte (Le Prince), Tannery, Carpentier.

Associés étrangers. — MM. Lister (Lord), Newcomb, Suess, Hooker, Schiaparelli, Koch, Agassiz, N...

Correspondants. Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie (10). — MM. Schwartz, Klein, Meray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Dedekind, Nœther, Volterra, Guichard, Gordan.

Section II. Mécanique (10). — MM. Considere, Amsler, Vallier, Dwelshauvers-Dery, Bazin, Duhem, Hoff (vant'), Witz, N... N...

Section III. Astronomie (16). — MM. Lockyer, Huggins, Stephan, Auwers, Backlund, Gill (sir), Bakhuyzen (van de Sande), Christie, André, Weiss, Pickering, Gaillot, Turner, Hale, N...

Section IV. Géographie et navigation (10). — MM. Teffé (le baron de) Grimaldi (Prince de Monaco), Nansen, Helmert, Colin (le R. P.), Gallieni, Davidson, Darwin, Brassey, N...

Section V. Physique générale (10). — MM. Rayleigh (Lord), Blondlot, Hittorf, van der Waals, Michelson, Gouy, Benoit, Lorentz, Crookes, N...

Sciences physiques. Section VI. Chimie (10). — MM. Lecoq de Boisbaudran, Bœyer (von), Roscoë (sir), Cannizzaro, Ramsay (sir), Fischer, Sabatier, Forcrand (de), Henry, N...

Section VII. Minéralogie (10). — MM. Gosselet, Geikie, Tschermak, Depéret Rosenbusch, Œhlert, Brögger, Heim, N .. N...

Section VIII. Botanique (10). — MM. Grand Eury, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasburger, Warming, Flahaul, Bertrand, N... N...

Section IX. Economie rurale. — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon Kuehn, Winogradsky, Yermoloff, Tisserand, Heckel, N...

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Laukester (Roy), Lortet, van Beneden, Maupas, Metchnikoff, Waldeyer.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Lépine, Engelmann, Leyden (von) Mosso, Zambaco, Czerny, Baccelli, Calmette, N... N ..

Les tomes CXLIV, CXLV et le tome CLVI (1908, 1er semestre) ont paru.

Mémoires de l'Académie. — Le tome L, comprenant les Mémoires suivants : *Théorie approchée de l'écoulement de l'eau sur un réservoir en mince paroi et sans contraction latérale*, par M. J. Boussinesq.

Mémoire sur les refoulements qui ont plissé l'écorce terrestre et sur le rôle des déplacements horizontaux, par Marcel Bertrand.

Sur un problème relatif à la théorie des surfaces gauches, par M. Gaston Darboux.

Notice sur la vie et les travaux de Fernand Fouqué, par M. Berthelot.

Notice sur Antoine d'Abbadie, par M. Gaston Darboux.

Mémoires des savants étrangers. — Tome XXXIII :

1° *Mémoire sur les déplacements à trajectoire sphérique*, par M. Emile Borel ;

2° *Essai sur le calcul du nombre des classes de formes quadratiques binaires aux coefficients entiers*, par M. Mathias Lerch ;

3° *Mémoire sur l'ellipticité du geoïde dans le tunnel du simplon*, par M. Marcel Brillouin ;

4° *Mémoire sur le problème d'analyse relatif à l'équilibre des plaques élastiques encastrées*, par M. Jacques Hadamard.

Mémoires de l'Académie. — Le tome LI comprendra :

1° *Un mémoire de M. Gaston Darboux sur un problème relatif à la théorie des courbes gauches* ;

2° *Une réimpression des études faites à la fin du* XVIIIe *siècle sur les aérostats*, par le général Meunier.

Mémoires des savants étrangers. — Le tome XXXIV contiendra deux mémoires qui ont remporté le Grand prix des sciences mathématiques en 1908. Le mémoire n° 1 de M. Luigi Bianchi, professeur à l'Université de Pise, intitulé : *Théorie des transformations des surfaces applicables sur les quadriques générales.* Le mémoire n° 2 de M. Guichard, correspondant de l'Académie, intitulé : *Sur la déformation des quadriques.*

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1908.

Membres décédés. Section de physique. — M. Mascart, le 24 août.

Section de chimie. — M. Ditte, le 7 novembre.

Section de minéralogie. — M. Gaudry, le 27 novembre.
Section d'anatomie et zoologie. — M. Giard, le 8 août.
Secrétaires perpétuels. — M. de Lapparent, le 14 mai, M. Henri Becquerel, le 24 août.
Membres élus. Section d'astronomie. — M. Baillaud, le 24 février, en remplacement de M. Lœwy décédé; M. Maurice Hamy, le 23 mars, en remplacement de M. Janssen décédé.
Section de physique. — M. Bouty, le 23 novembre, en remplacement de M. Henri Becquerel, élu secrétaire perpétuel; M. Villard, le 28 décembre, en remplacement de M. Mascart, décédé.
Section d'anatomie et zoologie. — M. Henneguy, le 9 novembre, en remplacement de M. Giard, décédé.
Secrétaires perpétuels. — M. Henri Becquerel, le 29 juin, en remplacement de M. de Lapparent, décédé; M. van Tieghem, le 26 octobre, en remplacement de M. Becquerel, décédé.
Membres à remplacer. Section de chimie. — M. Ditte, décédé le 7 novembre 1908.
Section de minéralogie. — M. Gaudry, décédé, le 27 novembre 1908.
Section de botanique. — M. Ph. van Thieghem, élu secrétaire perpétuel pour les sciences physiques le 26 octobre 1908.
Associé étranger. — Lord Kelvin, décédé, le 17 décembre 1907.
Changements survenus parmi les Correspondants depuis le 1er janvier 1908.
Correspondants décédés. Section de botanique. — M. Clos, à Sorèze, le 19 août.
Section d'économie rurale. — M. Fliche, à Nancy, le 29 novembre.
Correspondants élus. Section d'astronomie. — M. Gaillot à la Varenne Saint-Hilaire, le 22 juin, en remplacement de M. Trépied décédé; M. H. H. Türner, à Oxford, le 29 juin, en remplacement de M. H. C Vogel, décédé; M. George, E. Hale, à Mount-Wilson (Californie), le 6 juillet, en remplacement de M. Asaph Hall, décédé.
Correspondants à remplacer. Section de mécanique. — M. Pire, à Besançon, décédé le 12 septembre 1906, M. Zeuner, à Dresde, décédé le 17 octobre 1907.
Section d'astronomie. — M. Baillaud, à Toulouse, élu membre titulaire, le 24 février 1908.
Section de géographie et navigation. — M. Augustin Normand, au Havre, décédé le 21 décembre 1906.
Section de physique. — M. Crova, décédé le 21 juin 1907, à Montpellier.
Section de chimie. — M. Mendéleef, à Saint-Pétersbourg, décédé le 2 février 1907.
Section de minéralogie. — M. Carl Klein, à Berlin, décédé le 23 juin 1907, M. Péron, à Auxerre, décédé le 2 juillet 1908.
Section de botanique. — M. Masters, à Ealing, décédé le 29 mars 1906, M. Clos, à Sorèze, décédé le 19 août 1908.
Section d'économie rurale. — M. Fliche, à Nancy, décédé le 29 novembre 1908.
Section de médecine et chirurgie. — Sir Burdon Sanderson, à Oxford, décédé en 1905; M. Herzgott, à Nancy, décédé le 4 mars 1908.

— Sur certains systèmes d'équations différentielles linéaires. Note de M. G. Darboux.

— Sur le danger de chavirement possible dans la giration des aéroplanes. Note de M. L. F. Bertin. Les aéroplanes ont besoin d'un plan vertical de dérive, qui leur assure à la fois la force centripète nécessaire aux girations et l'inclinaison de sécurité. Le même résultat peut être obtenu par un gauchissement du plan sustentateur ou un mouvement latéral du centre de gravité; mais ces procédés, instinctifs chez l'oiseau, à défaut de plan de dérive, semblent une complication gênante pour l'aviateur. Le plan vertical de dérivé établi très au-dessus du centre de gravité se trouve, à l'état un peu embryonnaire, sur quelques aéroplanes monoplans.

L'appareil stabilisateur, avec ses cloisons verticales, en tiendrait très bien lieu, s'il était remonté suffisamment haut au-dessus du centre de gravité. Au sujet de cet appareil, il faut noter son rôle en cas de chavirement pour le redressement automatique possible de l'aéroplane interrompant la chute violente qui se produit sous l'action combinée de la pesanteur et de la poussée sustentatrice devenue négative dans deux quadrants d'inclinaisons. Ce redressement suppose que l'angle de dérive a disparu dès que le gouvernail a été abandonné à lui-même; il exige, à cet effet, une stabilité de route, qui ne se rencontre pas sur les navires, mais que les stabilisateurs peuvent donner aux aéroplanes.

— M. le Prince de Monaco fait hommage à l'Académie des ouvrages suivants :
1° *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, prince souverain de Monaco*, publiés par Jules Richard. Fascicule XXXIII : *Crustacés décapodes (Pénéidés)*, par Bouvier;
2° *La Caverne d'Altamira, à Santillane près Santander (Espagne)*, par Emile Cartailhac et Henri Breuil.

— MM. Maurice Lévy et Bonnet sont élus Membres de Commission administrative pour 1909.

— M. Zirkel est élu membre de la Section de Minérologie en remplacement de M. Carl Klein, décédé, par 37 voix, M. Lehman en a obtenu 2 et M. Lugeon 1.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : *Histoire du développement de la Chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, par A. Ladenburg, traduit par A. Corvisy.

— Le Sénat de l'Université de Genève, par l'organe de son Recteur, invite l'Académie à se faire représenter aux fêtes du 350e anniversaire de la fondation de l'Université, qui seront célébrées du 7 au 10 juillet 1909.

— Sur les Intégrales multiformes des équations différentielles algébriques du premier ordre. Note de M. Pierre Boutroux.

— Les Ondes dirigées en Télégraphie sans fil. Note de M. Albert Turpain.

— Les orages magnétiques polaires et les aurores boréales. Note M. Kv. Birkeland.

— Modifications de la différence de potentiel au contact de deux dissolutions aqueuses d'électrolyte sous l'action du courant continu. Note de M. Chanoz.

Le passage d'un courant continu à travers le contact de deux dissolutions *aqueuses* d'électrolytes MR, M'R' est capable de modifier la différence de potentiel entre ces deux liquides;

2° La variation de potentiel produite dépend, pour l'*Intensité* et le *signe* non seulement de la nature des dissolutions MR, M'R', mais aussi du *sens de passage* du courant à travers le contact considéré.

— Influence de la qualité de l'éclairement sur la reproduction photographique des couleurs. Note de M. Thovert.

L'action photographique qui intervient dans la reproduction au moyen de la photographie dépend de la valeur relative de l'intensité de chaque sensation élémentaire colorée, puisqu'on règle la durée de pose en raison de l'intensité générale de l'image à reproduire. Mais le rapport du bromure réduit au bromure total qui mesure, après inversion, le coefficient de transmission à travers un écran donné, ne coïncidera avec le rapport mesurant l'intensité relative de la sensation élémentaire correspondante que si, avec la durée de pose adoptée, l'intensité maxima de cette sensation amène juste la réduction totale du bromure. Or, cette condition ne peut être réalisée simultanément derrière les trois écrans élémentaires que par une composition particulière de l'éclairement ou, l'éclairement étant imposé pour une courbe de sensibilité particulière de l'émulsion. On s'explique ainsi qu'il est impossible de réussir correctement une reproduction de sensations colorées par l'intermédiaire d'une action photographique totale sans régler d'une façon *précise* la courbe de sensibilité de l'émulsion en fonction de l'éclairement employé.

— Sur la congélation des mélanges d'eau et d'acides gras solubles. Note de M. A. Faucon.

L'étude des mélanges d'eau et d'acides (acides formique, acétique et propionique) examinés n'a pas décelé d'hydrate. Le diagramme représentant la congélation des mélanges d'eau et d'acide butyrique semble s'écarter des précédents.

— Densité du méthane : poids atomique du carbone. Note de MM. Georges Baume et F. Louis Perrot.

La densité du méthane a été déterminée par la méthode du ballon, elle a été trouvée égale à 0,7168. Le poids atomique du carbone déterminé au moyen de cette donnée a pour valeur moyenne de trois expériences différentes 12.002. Le méthane se solidifie facilement dans l'air liquide. Il fond à — 184° en un liquide incolore mobile, dont la densité varie de 0,477 à 0,466 (environ) entre le point de fusion du méthane et sa température d'ébullition sous pression normale (— 164°). Ces résultats sont supérieurs au triple de la densité critique du méthane $dc = 0{,}145$) calculée par M. Mathias, au moyen de la loi du diamètre rectiligne ; le *volume minimum* du méthane est donc inférieur au tiers de son volume critique, contrairement aux indications de l'équation de Van der Waals.

— A propos du poids atomique de l'argent. Note de M. A. Leduc.

M. Leduc condamne absolument la méthode de détermination du poids atomique de l'argent indiquée par M. Dubreuil, car, dit-il, il n'y a guère de rapports analytiques qui soient déterminés *expérimentalement* avec les cinq ou six décimales nécessaires De plus, il fait remarquer que M Hinrichs admet le chiffre 108 pour poids atomique de l'argent, en raison de certaines *harmonies*, et que cette raison n'est pas suffisante, car Dumas, lui aussi, avait pris o = 16 pour H = 1 par raison esthétique ; mais pour o = 16 on trouve H = 10076 ; le chiffre exact doit être 15,88 (Décidément la question des poids atomiques s'embrouille de plus en plus et devient un vrai casse-tête chinois). Toutes les différences que l'on constate entre les diverses déterminations résultent certainement de ce fait que nous cherchons à évaluer des poids et non des masses. Or ce sont des masses qui interviennent dans les combinaisons, c'est-à-dire les quantités réelles de matière et non des quantités apparentes comme celles données par les poids. Pour calculer exactement le poids d'un corps, nous sommes obligés de connaître sa densité à une température fixe, soit 0° ou 15° sous pression normale, et de déterminer son volume. Mais la densité que nous évaluons n'est pas le poids *spécifique vrai*, ce n'est que le poids spécifique apparent, le volume aussi n'est que le volume apparent, ce n'est pas le volume occupé par la *proportion de matière vraie*. Eh bien, c'est à l'aide de ces données apparentes que nous voulons évaluer le poids atomique, c'est-à-dire le poids de la quantité réelle de matière agissante ou mieux entrant en combinaison. Aussi c'est de la puérilité que de vouloir calculer à quelques centièmes près le poids atomique d'un corps et dire que le poids atomique de l'oxygène est plutôt 15,96 ou 15,88 que 16).

— Sur les siliciures d'hydrogène. Note de M. P. Lebeau.

Les composés hydrogénés du silicium sont beaucoup plus nombreux qu'on ne le supposait jusqu'ici. Aux deux hydrures gazeux SiH^4 et Si^2H^6, il convient d'ajouter un hydrure liquide et vraisemblablement un composé solide se rapprochant peut-être de l'hydrure dont M. Ogier a observé la formation dans l'action de l'effluve sur l'hydrogène silicié. (On a toujours admis, surtout depuis les recherches de Friedel, qu'il devait exister des séries de siliciures d'hydrogène analogues à celles des carbures.)

— Sur un cas d'isodimorphisme. Note de M. Marais.

Les formes stables, à température ordinaire du chlorhydrate et du bromhydrate d'éthylamine, sont parfaitement isomorphes. Les formes réalisables, à températures élevées, sont isodimorphes, la forme stable de l'un des corps étant isomorphe de la forme instable de l'autre.

— Sur la régénération hypotypique des Chélipèdes chez « *Atya serrata* » Spi Bate. Note de M. Edmond Bordage.

— Lèpre et Demodex. Note de M. Borrel.

L'auteur, se basant sur ce qu'il a trouvé des demodex couverts de bacilles dans les follicules pileux entourés par des nodules lépreux, pense que le demodex pourrait être un agent de contagion de la lèpre. Il indique le savon noir, le xylol et le pétrole comme pouvant peut être donner de bons résultats dans le traitement de la lèpre.

— Sur la segmentation parthénogénésique de l'œuf, des Oiseaux. Note de M. Lécaillon.

— Sur la digestion gastrique de la caséine. Note de M. Louis Gaucher.

1° La caséine passe de l'estomac dans le duodenum sous la forme liquide, ensuite à l'état de caséum. Elle n'est jamais peptonisée dans l'estomac. Ce passage s'effectue assez rapidement quand l'estomac est vide et la digestion normale ;

2° La coagulation du lait n'est donc nullement nécessaire ; et si le lait se caille dans l'estomac, ce n'est en tout cas ni pour y être retenu, ni pour y subir la digestion peptique.

— Présures basiphiles. Note de M. C. Gerber.

L'action des acides sur la caséification vient s'ajouter à l'action des bases pour permettre la distinction de deux types extrêmes de présures : le premier, *oxyphile* (veau, porc), le deuxième *basiphile* (Maclura, Crustacés décapodes). Entre ces deux types viennent se ranger les nombreuses présures dont dans une note antérieure, on a étudié la façon de se comporter vis-à-vis des divers acides minéraux et organiques.

— Méthode gravimétrique de sensibilité constante pour la mesure des hautes altitudes. Note de M. Alphonse Berget.

— La pluie et les sources en Limousin, en 1908. Note de M. Garrigou-Lagrange.

— Sur le tremblement de terre du 28 décembre 1908. Note de M. Alf. Angot.

— Sur le tremblement de terre du 28 décembre 1908. Note de M. R. Cirera.

— M. Chapel adresse quelques « Remarques relatives au tremblement de terre des Calabres (28 décembre 1908) ».

— M. le Président rappelle que le président de l'Institut a déjà envoyé à l'Italie, par l'intermédiaire de l'Académie des Lincei, l'expression de sa vive sympathie et de la part que prend l'Institut aux malheurs qui viennent frapper un peuple voisin et ami... Il propose à l'Académie d'ouvrir une souscription pour soulager la misère des victimes de la Sicile et de la Calabre.

Cette proposition est immédiatement adoptée par l'Académie.

— M. Louvel adresse un mémoire intitulé : *Recherches sur les nombres premiers*.

Séance du 11 janvier. — Sur les familles de Lamé engendrées par le déplacement d'une surface qui demeure invariable de forme. Note de M. Gaston Darboux.

— Sur un procédé général de préparation des mono-di et trialcoylacétophénones par MM. Haller et Bauer.

Ce procédé consiste à faire agir au sein du benzène ou du toluène, l'amidure de sodium sur des cétones aromatiques du type acétophénone et isopropylique aux cétones mixtes de formule :

$$C^6H^5CO.C \begin{cases} R \\ R' \\ R'' \end{cases}$$

dans lesquelles R, R′, R″, sont des radicaux hydrocarbonés gras. On arrive à remplacer successivement 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène par 1, 2 ou 3 radicaux éthyle ou méthyle. Si l'on fait agir les iodures de propyle ou d'allyle sur le produit de l'action de l'amidure de sodium sur l'acétophénone, on n'obtient que des produits de condensation à point d'ébullition élevé. Il faut opérer sur des homologues supérieurs de l'acétophénone qui se prêtent bien à la substitution des groupes propylique, allylique, isoamylique, etc.

— M. Grandidier dépose sur le bureau de l'Académie le tome premier de M. l'*Ethnographie de Madagascar qu'il a publié en collaboration avec son fils. C'est le vingtième volume de son Histoire physique naturelle et politique de Madagascar*, qui en comptera le double.

— L'Académie royale des sciences et des arts de Barcelone envoie une lettre de condoléance à l'occasion de la mort de M. Albert Gaudry.

— Sur la série de Dirichlet. Note de M. Harald Bohr.

— Sur les intégrales doubles de première espèce attachées à une variété algébrique. Note de M. Francesco Séveri.

— Un théorème sur les différentielles. Note de M. W. H. Young.

Sur un point critique particulier de la solution des équations de l'élasticité dans le cas où les coefficients sur la frontière sont donnés. Note de M. A. Korn.

— Dynamomètre pour essai des moteurs à grande vitesse angulaire. Note de M. Ringelmann.

— Sur la théorie de la Lune. Note de M. Andoyer.

Sur une formule de vitesse applicable à la propulsion dans l'air. Note de M. Alphonse Berget.

— Sur le rayonnement de l'oxyde de cérium. Note de M. Foix.

— Sur un pupitre traducteur applicable aux phonographes. Note de M. de Pezzer.

— Sur les solutions aqueuse de pyridine Note de M. E. Baud.

Les solutions aqueuses de pyridine renferment au moins deux hydrates ; l'un à 2 molécules d'eau, l'autre à environ $6H^2O$ pour une molécule de pyridine.

A la température ordinaire ces hydrates sont dissociés dans leur solution, comme l'indique la forme arrondie des courbes thermiques et la variation notable de la chaleur de dissolution de la pyridine pure en sens inverse de la température.

L'hydrate le plus riche en eau, qui est évidemment le moins stable, doit être le plus dissocié, et cela explique que son influence se fasse peu sentir sur la plupart des déterminations exécutées.

Il existe une concordance frappante entre la courbe des contractions de volume et celle des chaleurs de formation rapportées à 100 centimètres cubes du mélange. Or, les chaleurs de formation mesurent la quantité d'hydrate existant dans un volume constant. La contraction paraît donc étroitement liée à la combinaison des deux liquides.

— Sur l'acide campholique gauche. Note de M. Marcel Guerbet.

L'acide campholique gauche et ses dérivés provenant de l'oxydation de l'α-camphol gauche, par chauffage en tube scellé avec de la potasse récemment déshydratée par fusion, présentent des propriétés physiques et chimiques semblables à celles des composés correspondants issus du camphre ou de l'α-camphol droits, ils en sont les inverses optiques.

— Sur la réduction de l'ortho-nitro-diphénylméthane. Note de M. P. Carré.

La réduction de l'ortho-nitro-diphénylméthane par la soude alcoolique et la poudre de zinc fournit une assez faible proportion de l'ortho-hydrazo-diphénylméthane attendu. Le produit principal de la réaction est constitué par l'ortho-aminodiphénylméthane. L'orthohydrazodiphénylméthane fond à 148-149°, il est en aiguilles blanches presque insolubles dans l'alcool froid et peu solubles dans l'alcool chaud et dans les dissolvants usuels sauf la pyridine. Oxydé par le mercure il fournit l'orthoazodiphénylmétane qui existe sous deux modifications : la modification α qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rouges fusibles à 116-117° en se transformant dans la modification β fusible à 124-125°. L'orthohydrazodiphénylméthane traité par les acides dilués subit la transformation benzidinique pour donner le dibenzyl 2-2'-diamino-4-4' diphényle qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 136° assez soluble dans l'alcool et l'acétone. L'orthoaminodiphénylméthane a déjà été obtenu par Richer et Schutte.

— Influence de l'aération sur la formation des produits volatils dans la fermentation alcoolique. Note de MM. E. Kayser et A. Demolon.

— Sur l'anatomie du Thymus humain. Note de MM. Henri Rieffel et Jacques Le Mée.

— Sur les organes rudimentaires des larves des Murcides. Note de M. J. Pantes.

— Contribution à l'étude de la voix chantée. Note de M. Marage.

— Action de l'encre sur la plaque phothographique. Note de M. Guillaume de Fontenay.

— Traitement du Baleri chez le cheval par l'orpiment. Note de MM. A. Thiroux et L. Teppoz.

— Etudes sur le cancer des souris sur différents types de tumeurs spontanées apparues dans un même élevage. Note de MM. L. Cuenot et L. Mercier.

— Enorme calcul de la vessie urinaire chez l'homme. Note de M. A. Guepin.

— La source de la Bise dans l'étang de Thau. Note de MM. Chevallier et Sudry.

— M. Nicolo-Alberto Barbieri adresse une note intitulée : *Les racines dorsales ou postérieures des nerfs spinaux sont centrifuges, motrices et trophiques.*

Séance du 18 janvier. — M. le ministre de l'Instruction Publique et des Beaux Arts adresse ampliation du décret approuvant l'élection que l'Académie a faite a M. Villard pour occuper dans la section de physique, la place vacante par le décès de M. E. Mascart.

— Sur quelques applications de la méthode de M. Fredholm. Note de M. Poincaré.

— Sur un mode de préparation général des acides trialcoylacétiques. Note de MM. A. Haller et Ed. Bauer.

Comme les diarylcétones étudiées précédemment, les aryltrialcoylacétophénones, c'est-à-dire les cétones dans lesquelles le groupement fonctionnel CO est lié, d'un côté, à 1 atome de carbone tertiaire et un trialcoyméthyle :

$$C \begin{cases} R \\ R' \\ R'' \end{cases}$$

et de l'autre directement à un noyau aromatique, se scindent nettement en amides des acides trialcoylacétiques et en un composé aromatique (carbure dans le cas étudié) quand on les chauffe, au sein de dissolvants neutres, comme le benzène et ses homologues, avec l'amidure de sodium.

Cette propriété facilitera notablement la préparation des amides et, partant des acides trialcoylacétiques.

— Sur une hémogrégarine du *Tupinambis teguixin L.* Note de MM. A. Laveran et Salimbeni.

— Sur un épithélium à fibres musculaires striées. Note de M. F. Henneguy.

— Appareil pour enregistrer l'accélération absolue des mouvements sismiques. Note de M. Lippmann.

— L'évolution des mammifères tertiaires ; importance des migrations. Epoque pliocène. Note de M. Charles Dépéret.

— M. Appel présente à l'Académie la deuxième édition du tome III de son traité de *Mécanique rationnelle* (*Equilibre et mouvement des milieux continus*).

— L'Académie présente les deux listes suivantes de candidats pour faire partie pendant trois ans du Conseil supérieur d'hygiène publique de France. En première ligne M. E. Roux. En seconde ligne MM. Dastre et Laveran.

— M. Kilian est nommé membre Correspondant pour la section de minéralogie en remplacement de M. Péron, par 39 voix contre 1 attribuée à M. G. Friedel.

— M. Jean Charcot dont on n'avait pas entendu parler depuis quelque temps fait savoir à l'Académie qu'il est encore de ce monde et le remercier de l'intérêt qu'elle a porté à son expédition du Pôle Sud.

— L'Université de Leipzig invite l'Académie à se faire représenter aux fêtes du 500e anniversaire de sa fondation, qui auront lieu du 28 au 30 juillet 1909.

M. P.-A. Dangeard prie l'Académie de le compter au nombre des candidats de la place vacante dans la section de Botanique par suite de l'élection de M. Van Tieghem aux fonctions de secrétaire perpétuel.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Le tome XXXVII des *Travaux du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France* publié par la Direction de l'Assistance et de l'Hygiène publiques au Ministère de l'Intérieur ; 2° La première partie du tome IV des *Srifter af Carl von Linne, utgifna af Kungl. Ivenska Vetenskapsakademien* ; 3° Diverses brochures de MM. Kunckel d'Herculaïs et F.-J.-M. Heylaert relatives à *Chalier Künckelii* Heylaerts et son parasille *Monodonstomerus Phormo Walker.*

— Discussion des micrométriques faites à l'Observatoire de Lyon pendant l'éclipse du 28 juin 1908. Note de M. F. Merlin.

— Sur une lunette zénithale photographique. Note de M. A. de la Baume Pluvinel.

— Sur un problème concernant les lignes géodésiques. Note de M. Julius Drach.

— Sur une généralisation du problème de Jacobi. Note de M. Stekloff.

— Toute fonctionnelle continue est développable en série de fonctionnelles d'ordres entiers. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur les équations différentielles dont l'intégrale générale est uniforme. Note de M. J. Chazy.

— Sur quelques phénomènes optiques et magnéto-optiques dans les cristaux aux basses températures. Note de Jean Becquerel.

— Sur une propriété caractéristique d'un réseau hexagonal de petits aimants. Note de MM. L. de la Rive et Ch.-Eug. Guye.

— Dispositif optique pour faire varier l'éclairement d'une surface suivant une loi déterminée d'avance. Note de M. Th. Guilloz.

— Préparation rapide du phosphure de calcium pour l'obtention de l'hydrogène phosphoré. Note de MM. Matignon et R. Trannoy.

L'action de l'aluminium sur le phosphate tricalcique qui est la matière première qui sert à la préparation des combinaisons phosphorées, permet d'obtenir rapidement un mélange de phosphore de calcium et d'alumine en produisant l'inflammation du mélange de phosphate tricalcique et d'aluminium. Le produit ainsi obtenu constitue une excellente matière première pour la préparation de l'hydrogène phosphoré.

— Action du chlorure de soufre sur les oxydes métalliques. Note de M. Bourion.

Par action du chlorure de soufre, liquide rouge foncé de composition variable, mais toujours plus riche en chlore que le composé défini S^2Cl^2, et désigné dans le commerce sous le nom de bichlorure de soufre, on obtient commodément certains chlorures anhydres qu'on n'obtenait pas par le procédé au chlore et au bichlorure de soufre. Il remplace en outre avantageusement ce dernier, toutes les fois qu'on a en vue la préparation d'un chlorure fixes (terres rares par exemple) ou peu volatil comme celui du chrome ou du thorium.

— Réactions colorées de la dioxycétone. Note de M. Deniges.

La dioxycétone se condense en milieu sulfurique avec les composés à fonctions mono ou polyphénoliques, seules ou accompagnées d'autres fonctions, et certains alcaloïdes de l'opium en donnant des colorations parfois très belles et très stables.

Le mode opératoire est le suivant : On verse dans un tube à essai 0,1 c. c. d'une solution alcoolique au vingtième (1 gramme de phénol ou d'alcaloïde et 28 centimètres cubes d'alcool à 90-95°) du réactif employé et 0,4 c. c. de la solution de dioxycétone dont le titre, pour obtenir de bons résultats, ne doit pas dépasser 1 gramme par litre. On ajoute 2 centimètres cubes *exactement mesurés* d'acide sulfurique (D = 1,84) et, suivant le cas, on abandonne le tube à lui-même, à la température ordinaire pendant 1 ou 2 minutes, ou bien on le porte durant 2 minutes au bain d'eau bouillante. Au bout de ce temps on observe.

Avec la *codéine* (après immersion suffisante dans l'eau bouillante) une belle teinte bleue, légèrement teintée de vert présentant une forte bande d'absorption dans le rouge et comparable, lorsque la dose de dioxycétone est de 0,10 gr. par litre, à celle que donne un liquide obtenu en portant juste à l'ébullition dans un tube à essai, 5 centimètres cubes d'une solution de chromate de potassium à 1 $^0/_0$ et 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, retirant du feu, et ajoutant aussitôt goutte à goutte 0,5 c. c. d'alcool à 90-95°, enfin laissant refroidir et complétant à 25 centimètres cubes avec de l'eau. La comparaison des tubes doit être faite dans des tubes, à la lumière naturelle et non artificielle.

Avec la *résorcine*, sans chauffer, la teinte obtenue, lorsque la concentration est voisine de 1 gramme par litre, rappelle celle des solutions des dichromates alcalins.

Avec le thymol, sans chauffer, la coloration est rouge sang ou rouge bordeaux, pour les concentrations élevées ; rosé ou jaune rosé pour les faibles doses.

Avec le β-naphtol, mieux au bain-marie qu'à la température ordinaire, il se développe une teinte verte plus ou moins intense avec une fluorescence de même nuance.

— Sur la nature de l'acétamide bromé d'Hofmann. Note de M. Maurice François.

Il résulte de cette note que le corps appelé par Hofmann *acétamide bromé hydraté* et auquel il a attribué la formule $CH^3 - CO - AzHBrH^2O$ contient tout son brome à l'état actif, c'est-à-dire à l'état d'acide hypobromeux. Il peut être reproduit avec sa composition et ses caractères par évaporation d'un mélange d'acide hypobromeux et d'acétamide. On doit donc le considérer comme un hypobromite d'acétamide et l'écrire $CH^3CO\,AzH^2BrOH$.

Le corps qu'Hoffmann appelle *acétamide bromé* que produit le précédent par perte d'une molécule d'eau à 50° et qu'il écrit $CH^3 - CO - AzHBr$, doit être considéré comme un amide hypobromeux. L'acétamide serait donc une amide secondaire, amide acétique et amide hypobromeux.

— Recherches sur les produits de saponification de l'éther dioxalsuccinique. Acide isopyromucique. Note de MM. E.-E. Blaise et H. Gault.

L'acide chlorhydrique lactonise l'éther dioxalsuccinique avec formation d'une lactone δ en même temps qu'il le saponifie et que, par suite, la lactone isolée par Wislicenus et correspondant à l'éther non saponifié est elle-même une lactone δ.

— Préparation d'aldéhydes et d'anhydrides d'acides. Note de M. A. Béhal.

L'acide acétique réagit sur le chlorure de benzyle pour former de l'acétate de benzyle et de l'acide chlorhydrique. Si l'on opère avec du chlorure de benzylidène $C^6H^5 - CHCl^2$, il se forme de l'aldéhyde benzoïque et de l'anhydride acétique avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'addition de certains sels tels que le chlorure de cobalt cristallisé active la réaction qui a été généralisée.

— Sur les oxydases et peroxydases artificielles. Note de M. Martinand.

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux susceptibles de donner des peroxydes fixent l'oxygène de l'air sous forme active et donnent des corps en tous points semblables aux oxydases organiques. Il en est de même des carbonates alcalins. Les sels d'oxydes de métaux possédant plusieurs degrés d'oxydation donnent à leur maximum d'oxydation les réactions des oxydases.

— L'induction successive des images colorées après une très forte excitation de la rétine et les théories classiques de la vision. Note de M. Romuald Menekiewiez.

— Rayons X de haute pénétration obtenus par filtrage. Leur avantage en radiothérapie pour le traitement des tumeurs profondes. Note de M. Guilleminot.

— Identification des projectiles de revolver en plomb. Note de M. Balthazar.

Les projectiles de plomb nu portent toujours la trace de la trame du tissu qu'ils ont rencontré d'abord, même lorsqu'elles traversent une portion plus ou moins considérable du corps. Une seule exception se rencontre lorsque la balle s'écrase ou se déforme sur un plan osseux, auquel cas l'empreinte du tissu peut s'effacer au moins en partie.

— La reproduction sexuée chez les Actinocéphalides. Note de MM. P. Léger et O. Duboscq.

— Sur quelques *Sertulariidæ* de la collection du British Museum. Note de M. Armand Billard.

— Recherches biologiques sur les conditions de viviparité et de vie larvaire de *Glossina palpalis* R. Desv. Note de M. E. Roubaud.

— Nouvelles observations sur les mœurs et les dégâts de la Mouche de l'Asperge (*Platyparea-Pœcilopheres-Schronk*) aux environs de Paris. Insuffisance du procédé actuel de destruction. Note de M. P. Leone.

— Sur une interprétation possible des ondes de la phase principale des sismogrammes. Note de M. Montessus de Ballore.

— Le tremblement de terre du 28 décembre 1908, enregistré à l'observatoire Fabra (Barcelone). Note de M. J. Comas Sola.

— M. Darget adresse une lettre relative à la Note de M. G. de Fontenay parue dans les Comptes Rendus du 11 janvier, sous le titre : *Action de l'encre sur la plaque photographique*.

— M. Louvel adresse des *Recherches théoriques et pratiques sur les nombres premiers*.

— La section de Botanique présente la liste suivante des candidats à la place laissée vacante par suite de l'élection de M. Van Tieghem aux fonctions de Secrétaire perpétuel.

En première ligne : M. Mangin. — En seconde ligne, et par ordre alphabétique : MM. Bureau, Costantin, Dangeard.

Séance du 25 janvier. — Présentation des tomes XI et XIII des Annales de l'Observatoire de Nice. Note de M. Bassot.

— Réunion du Comité permanent international de la Carte du Ciel. Note de M. R. Baillaud.

— Résumé de quelques observations de M. A. Riccô sur le tremblement de terre de Sicile et de Calabre du 28 décembre 1908. Note de M. A. Lacroix.

Ce nouveau séisme n'a été accompagné d'aucune manifestation particulière desvolcans (Etna Stromboli). Il doit donc comme les précédents avoir une origine tectonique. Des sondages préliminaires semblent indiquer des variations de fond dans le détroit de Messine. Des sondages et des nivellements vont être entrepris par les services italiens compétents, afin de déterminer s'il y a eu un véritable affaissement organique du sol ou s'il ne s'agit pas plutôt, en ce qui concerne la côte, de simples glissements des terrains alluvionnaires sur lesquels sont bâtis les quais des deux villes détruites. (Dans son ouvrage, la *Face de la Terre* Suess, n'indique-t-il pas que toute cette région, ou tout au moins une partie, doit s'effondrer tôt ou tard par suite de la constitution souterraine des côtes.)

— Sur une algue fossile du Sinémurien. Note de M. P. Fliche.

— Sur la dixième campagne de la *Princesse Alice II*. Note de Albert Ier de Monaco.

— M. Fridtjof Nansen adresse une lettre au Secrétaire perpétuel pour lui annoncer que son compatriote le capitaine Roald Amundsen doit faire une exploration polaire. L'expédition, après avoir doublé le Cap Horn et traversé le Pacifique, partirait de la pointe de Barrow sur la côte nord de l'Alaska et se laisserait ensuite entraîner avec les glaces portées par les vents et le courant qui pousse vers le nord-ouest. On sortirait ensuite du bassin arctique suivant les circonstances dans le nord Spitzberg ou dans le nord-ouest du Groenland. La durée de l'expédition serait de 5 à 7 ans.

— M. Giovanni Schiaparelli fait hommage à l'Académie de deux brochures intitulées : *I primordî dell' Astronomia presso i Babilonesi* et *I progressi dell' Astronomia presso i Babilonesi*.

— M. Mangin est nommé Membre de la Section de Botanique en remplacement de M. Van Tieghem, élu secrétaire perpétuel. Il obtient 32 suffrages. Les autres candidats ont eu le nombre de voix suivant : M. Costantin 21, M. Bureau 2, M. Dangeard 2.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'un Rapport communiqué par M. le Ministre de l'Instruction publique. Il s'agit d'un rapport de M. Auzoury, chargé d'Affaires de la République française, à M. Pichon, Ministre des Affaires étrangères. Ce rapport, daté de Christiania, est relatif à l'expédition d'Amundsen, dont il est question plus haut dans la lettre de M. Nansen.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la chaire de *Physique générale et expérimentale*, vacante au collège de France par suite du décès de M. E. Mascart.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : *Leçons élémentaires de Microbiologie générale*, professées à l'Ecole nationale d'Agriculture et de Médecine vétérinaire de Lima, par M. Pozzi-Escot.

— Sur la déformation des surfaces à courbure négative. Note de M. Goursat.

— Phénomènes électrocapillaires dans les gaz aux basses pressions. Note de M. G. Reboul.

— Dispositif pour renforcer sensiblement le son perçu dans la réception avec détecteur électrolytique. Son application pour servir d'appel. Note de M. Jégou.

— Plaque à réseaux lignés donnant le relief spectroscopique à vision directe. Note de M. E. Estanave.

— Sur une nouvelle méthode de préparation des oxydes alcooliques. Note de M. J.-B. Sanderens. L'alumine précipitée déshydrate facilement l'alcool à la température de 300°, si l'on opère à des températures où l'oxyde d'éthyle n'est pas détruit l'éthanol fournira exclusivement cet oxyde. En effet, en maintenant à des températures variant de 240° à 260°, le tube où les vapeurs d'éthanol passent sur l'alumine, on obtient l'oxyde d'éthyle avec la plus grande facilité. On peut employer pour cette préparation au lieu de l'alcool absolu, de l'alcool à 90°, et même à 85°. On a préparé par ce procédé l'oxyde de méthyle et l'oxyde de propyle.

— Condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires. Note de MM. A. Guyot et A. Michel.

Les amines aromatiques sont susceptibles de se condenser avec l'alloxane en donnant des produits qui résultent de l'union des deux composants sans élimination d'eau. Les produits obtenus se scindent sous l'influence des alcalis aqueux en acides tartroniques substitués. Or, ces acides tartroniques jusqu'alors inconnus se prêtent à un ensemble de réactions d'une remarquable netteté. Traités par l'acide sulfurique concentré et chaud, ils donnent quantitativement les aldéhydes correspondants :

$$R - COH\,(CO^2H)^2 \;=\; R - COH + CO^2 + CO + H^2O.$$

Sous l'influence des oxydants, ils donnent facilement des acides glyoxyliques :

$$R - COH\,(CO^2H)^2 \;=\; R - CO - CO^2H + CO^2 + H^2O.$$

Enfin chauffés seuls en solution aqueuse ils conduisent aux acides glycoliques :

$$R - COH\,(CO^2H)^2 \;=\; CO^2 + R - CHOH - CO^2H.$$

Les éthers mésoxaliques peuvent être employés à cette condensation : Ainsi on chauffe, à 100°, 77 grammes de mésoxalate d'éthyle et 49 grammes de diméthylaniline en solution dans 150 grammes d'acide acétique cristallisable ; la liqueur devient verte, on n'observe pas de dégagement gazeux lorsque l'on opère avec des produits purs. On étend la liqueur de 3 litres d'eau froide, lorsque la condensation est terminée c'est-à-dire au bout d'une demi-heure environ, on neutralise avec du carbonate de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline. Le produit se dépose en feuillets fusibles à 76°5 environ.

— Régénération des plantations de caféiers par l'introduction d'une espèce nouvelle. Note de M. J. Dybowski.

Le caféier d'Arabie est depuis de nombreuses années menacé dans son existence même par la maladie de l'*Hemileia* contre laquelle il n'a pu être trouvé jusqu'à ce jour ancien traitement efficace. Toutes les plantations des colonies de l'Océan indien ont été cruellement atteintes. Les unes comme celles de Ceylan ont presque complètement disparu ; d'autres comme celles de Madagascar et aussi de Java s'affaiblissent et produisent de moins en moins. Le caféier de Liberia a été importé dans les régions ravagées, il résiste assez bien à la maladie, mais son grain plus gros, d'une saveur parfois mauvaise lui donne sur le marché une moins value sensible qui fait hésiter les planteurs à l'adopter. Les hybrides de caféier d'Arabie et de Libéria n'ont donné que des résultats médiocres. Un caféier croissant à l'état sauvage sur les rives de l'Oubanghi semble devoir résister complètement à la maladie. Or, ce fait est très important, car les graines de cette espèce constituent une sorte commerciale à laquelle a été attribuée une valeur égale à celles des bonnes sortes du caféier d'Arabie, sa richesse en caféine peut s'élever à 1,19, proportion qui correspond à celle du bon produit admis dans la consommation.

— Sur l'unification du nombre de segments dans les larves des muscides. Note de M. J. Pantel.

— Contribution à l'étude de la constitution des matières protéiques par l'action hydrolysante de l'acide fluorhydrique. Obtention de peptides naturelles définies. Note de MM. Hugounenq et A. Morel.

Quand on hydrolyse par de l'acide fluorhydrique de concentration inférieure à 20 °/₀ les matières protéiques jusqu'à ce qu'il ne produise plus la réaction du biuret on obtient après séparations des diamines et des produits incristallisables des peptides comparables à ceux obtenus en soudant deux ou plusieurs acides amidés. On a aussi isolé un bipicrate de déarginyl-arginyne fusible à 207° (corr.); un picrate de glutamyl-lysine fusible à 216° ; un bipicrate de lysyl-lysine fusible à 238-242° et un monopicrate d'arginylarginine fondant à 213°.

— Sur la fermentation ammoniacale. Note de M. J. Effront.

On peut provoquer la fermentation ammoniacale de deux manières différentes : *en milieu strictement anaérobie* avec une culture pure de ferment butyrique ou *en milieu aérobie* avec de la terre végétale.

— Sur la valeur des stries musculaires en lumière polarisée. Note de M. Fréd. Vlès.

— Des applications de la d'Arsonvalisation localisées à certaines régions principalement à la région céphalique. Note de M. A. Moutier.

— Sur l'extension de la nappe rhétique dans les Préalpes bernoises et fribourgeoises. Note de M. Rabowski.

La nappe rhétique dans les Préalpes vaudoises. Note de M. Jeannet.

— Sur les phénomènes de charriage en Anjou et en Bretagne. Note de M. Jourdy.

— Sur la valeur des éléments magnétiques à l'Observatoire du Val-joyeux au 1er janvier 1909. Note de M. Moureaux.

— Tremblement de terre du 23 janvier 1909. Note de M. Alfred Angot.

— M. A.-P. Philippi adresse une note intitulée : *Navigation aérienne.*

— M. Joseph Rodet adresse une note intitulée : *Pendule composé.*

— M. Joseph Joffroy adresse deux exemplaires manuscrits de sa *Table pliante de multiplication.*

— M. N. Gercevanoff adresse une note intitulée : *Solution générale de l'équilibre d'un corps élastique à deux dimensions, dont le contour est formé de courbes régulières.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 15 janvier 1909.

M. E. Blondel préside ; il donne lecture :

1° De la lettre et de la circulaire du Comité français du patronage du 7e Congrès international de chimie appliquée, qui aura lieu à Londres en mai 1909 ;

2° De deux notes de M. Saget concernant la teinture à la même hauteur de ton et en un seul bain d'un mélange de coton ordinaire et de soie-viscose, etc. Le Comité demande la publication de ces deux notes au Bulletin et remercie M. Saget. L'impression de ce travail est votée avec tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

M. E. Blondel, qui était absent à la dernière séance, avait deux nouveaux prix à proposer pour le programme de 1909, les voici :

1° Médaille d'or pour un colorant jaune aussi intense et aussi vif que le jaune de chrome. Le nouveau colorant, destiné à remplacer en teinture le chromate de plomb, devra, comme ce dernier, résister au savonnage bouillant sans maculer les blancs, avec lesquels il pourrait être associé dans les tissus. Sa résistance à la lumière devra être égale à celle du jaune de chrome. Il devra en outre fournir des teintures unies sur fils dévidés et ne pas dépasser le prix de revient du jaune au chromate de plomb ;

2° Médaille d'or pour un colorant orangé aussi intense et aussi vif que l'orange de chrome. Le nouveau colorant, destiné à remplacer en teinture le chromate de plomb basique, devra comme ce dernier résister au savonnage bouillant sans maculer les blancs avec lesquels il pourrait être associé dans les tissus. Sa résistance à la lumière devra être égale à celle de l'orange de chrome. Il devra en outre fournir des teintures unies sur les fils dévidés et ne pas dépasser le prix de revient de l'orange au chromate de plomb basique.

Cette proposition de M. Blondel, qui est en quelque sorte le corollaire de sa récente communication sur les teintures au chromate de plomb est adoptée par le Comité.

M. Blondel rappelle ensuite que le moment est venu d'attribuer la donation fondée par M. Schultz et que cette initiative doit venir du comité.

Lecture est donnée par M. Felhing d'une étude de M. Frey sur la note de M. Kopp concernant l'emploi d'une émulsion d'huile de ricin, comme substitut des sulforicinates dans l'impression du rouge d'alizarine. M. Frey conclut à la publication de cet intéressant travail. Le Comité remercie MM. Frey et Fehling et vote la publication au Bulletin de la note de M. Kopp suivie des commentaires et documents de M. Frey. Un tirage à part est demandé de 25 exemplaires pour M. Kopp et de 25 exemplaires pour M. Frey.

CORRESPONDANCE

Bobriky, bureau de poste, gouvernement de Toula (Russie), 31 janvier 1909.

Monsieur le Directeur,

Je prends la liberté de vous indiquer le véritable fondateur de la thermochimie. C'est un ancien élève de Berzelius, le professeur Hesse qui a publié en 1842 dans les *Annales de Poggendorff* les deux premières lois de la thermochimie en langue allemande. Par suite M. J. Thomsen de Copenhague aurait dû connaître ces deux lois, tandis que M. J. Thomsen, ne fait pas allusion dans sa lettre à M. Berthelot aux travaux de Hesse, en réclamant ses droits de priorité.

Hesse fut pendant 30 ans professeur à l'Université de St-Pétersbourg, il était membre de l'Académie des sciences de St-Pétersbourg.

C'était un chimiste distingué mais complètement oublié même en Russie.

Hesse a écrit un *Traité de chimie pure*, en 1845 à St-Pétersbourg, 6me édition. C'est un des meilleurs Traités en langue russe à cette époque.

Hesse dit dans son *Traité de chimie pure*, pag. 478 : « Que la mesure de la chaleur dégagée est la meilleure voie pour établir ces théories véritables des combinaisons chimiques ». Il donne également la quantité de chaleur dégagée par l'acide sulfurique en partant de ses éléments ci-dessous :

$S + 2O$	5 202
$SO^2 + O$	1 189
$H + O$	4 350
$H + S$	1 400
	12 141 C.

Vous pouvez bien trouver ces deux lois de thermochimie dans la physique de professeur Chwolson. Ce traité existe en langue française, M. Chwolson dit tout droit : « les lois de Hesse », édition Hermann.

Je vous demande bien pardon, je ne suis pas fort en langue française, mais quand même, je veux bien rendre justice à ce grand chimiste russe inconnu pour tout le monde.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, mes salutations empressées.

V. Evreinoff, chimiste.

Décidément Marcelin n'a pas plus de chance avec sa thermochimie à la manque, qu'avec sa statue dont la souscription ne marche pas, malgré les sollicitations forcées de tous les inspecteurs d'Académie de province. Hesse, Favre, J. Thomsen, tels furent les créateurs de la thermochimie, n'en déplaise à ces hautes compétences *scientifiques*, MM. Jules Lemaître, Raymond Poincaré et Francis Charmes qui nous ont assommé avec leurs panégyriques de Marcelin Berthelot. Aujourd'hui il est si bien où il est, disait en rechignant un illustre académicien qu'on venait retaper pour la statue et qui semblait regretter pour la science que Marcelin n'eut pas eu son monument vingt ans plus tôt.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 808 AVRIL Année 1909

EXPLOSIFS CHLORATÉS ET PERCHLORATÉS

Par **M. Ch. Girard**

Directeur du Laboratoire Municipal

et **M. F. Laroche**

Chimiste Principal au Laboratoire Municipal.

Avant d'aborder l'étude des explosifs chloratés et perchloratés, nous rappellerons brièvement les propriétés et le mode de fabrication actuel des chlorates et des perchlorates en usage dans l'industrie des matières explosives.

Chlorate de potasse.

Sel anhydre, cristallisant en lamelles brillantes, incolores, clinorhombiques, de densité 2,3.

Sa solubilité dans 100 parties d'eau est de 7,2 à 20°, 56 à 100°.

100 parties de glycérine en dissolvent 3,5. Il est complètement insoluble dans l'alcool absolu, le chloroforme, l'éther.

Ce sel fond à 334° et se décompose régulièrement en dégageant de l'oxygène à 352°.

C'est un composé endothermique, à partir de l'oxygène et du chlorure de potassium, car la transformation inverse :

$$ClO^3K = KCl + O^3$$

dégage 11,9 cal. en mettant en liberté 33,5 lit. d'oxygène, soit pour 1 gramme, 0,097 cal. et 273 centimètres cubes.

Pratiquement, le chlorate de potasse est inexplosif ; cependant on a pu en produire la détonation en le projetant à l'état fondu dans un milieu porté à l'avance et maintenu à une température supérieure à celle de sa décomposition commençante.

On admettait que la température croissant sans que son accroissement soit limité par dissociation ou changement d'état physique, la vitesse de réaction, combinaison ou décomposition, croît de son côté suivant une loi reconnue comme une fonction exponentielle de la température.

On se trouve, pour les corps explosifs, en présence de propriétés générales qui entrent en jeu avec une facilité inégale, suivant leur facilité individuelle, mais qu'il est nécessaire de ne jamais oublier dans leur emploi industriel ou militaire.

Malgré ces expériences, on regarde le chlorate de potasse comme ne pouvant être susceptible de détoner par inflammation lorsqu'il n'est mélangé avec aucune autre substance.

Par contre, les mélanges de chlorate de potasse et de certains corps oxydables sont capables de détoner par le choc ou par une brusque compression.

Certains mélanges s'enflamment quand on les humecte de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Le chlorate de potasse fut longtemps fabriqué par double décomposition entre le chlorate de calcium et le chlorure de potassium.

Actuellement, ce sel est obtenu par électrolyse du chlorure de potassium, d'après des procédés plus ou moins perfectionnés.

Les usines de Valorbe, de Saint-Michel-de-Maurienne, de Chedde, d'Auzat, de Mansboë, en Suède, etc., produisent des quantités considérables de chlorate de potasse ; quantités qui suffisent à peine à satisfaire les demandes toujours croissantes de ce produit, surtout depuis que l'usage des poudres chloratées est entré dans le domaine de la pratique et tend à rivaliser avec celui de la dynamite.

Chlorate de sodium.

Cristaux incolores, anhydres, appartenant au système cubique, de densité 2,29.

100 parties d'eau en dissolvent 99 parties à 20° et 204 à l'ébullition.

L'alcool en dissout 3 %. — Son point de fusion est de 302°.

Par la chaleur, ce sel se décompose comme le chlorate de potassium, avec production intermédiaire de perchlorate. En le surchauffant, il donne lieu à une explosion avec production de flamme, ce qui ne se produit pas pour le chlorate de potasse. Les mélanges des deux sels en proportions variables fondent plus facilement que chacun d'eux. La décomposition explosive du chlorate de sodium se trouve ainsi atténuée.

On le préparait autrefois en saturant par la soude ou le carbonate de soude une solution d'acide chlorique, obtenue en décomposant le chlorate de potassium par l'acide fluosilicique ou encore en traitant dans de certaines conditions une solution de chlorate de chaux par le sulfate de soude (Procédé Pechiney et Cie).

Aujourd'hui, on obtient le chlorate de sodium par électrolyse d'une solution de sel marin, de la même façon que le chlorate de potassium.

Perchlorate de potasse.

Prismes orthorhombiques transparents anhydres, mais renfermant une petite quantité d'eau interposée. Densité 2,54.

100 parties d'eau froide en dissolvent 1,6 p. et à l'ébullition, 18 parties. Insoluble dans l'alcool.

Point de fusion 610°.

On le prépare en épuisant la masse résultant de la décomposition partielle du chlorate de potasse sous l'action de la chaleur par l'eau bouillante. Le perchlorate, peu soluble à froid, se dépose pendant que le chlorure et le chlorate restent en solution.

On l'obtient également en ajoutant avec précaution à 2 parties d'acide sulfurique 1 partie de chlorate de potasse et en chauffant doucement pendant 24 heures au bain-marie.

En reprenant par l'eau bouillante et en laissant refroidir, le perchlorate se dépose, tandis que le bisulfate reste en dissolution

Le perchlorate de potasse est couramment obtenu aujourd'hui par électrolyse de solutions de chlorate de potasse ou, directement, de chlorure de potassium.

Ce sel a été employé quelquefois dans l'industrie des explosifs en remplacement du chlorate de potasse. Mais son emploi s'est peu répandu en raison de son peu d'aptitude à la détonation sous l'action des amorces courantes.

Avec un détonateur suffisamment puissant, ou un cordeau instantané traversant toute la cartouche, les explosifs qui le contiennent donnent des effets sensiblement supérieurs aux mélanges de même composition simplement chloratés.

Perchlorate d'ammoniaque.

Prismes transparents du système orthorhombique isomorphes avec le perchlorate de potassium de densité 1,89.

100 parties d'eau froide dissolvent 20 parties de perchlorate d'ammoniaque ; il est peu soluble dans l'alcool.

C'est un sel neutre qui, en solution aqueuse, s'acidifie en perdant de l'ammoniaque, décomposition qui est hâtée par la chaleur.

On l'obtient industriellement en traitant le perchlorate de sodium en solution concentrée par le chlorure ou par l'azotate d'ammonium. Entré depuis peu dans l'industrie des explosifs, ce sel paraît destiné à y prendre une place très importante.

Chauffé, le perchlorate d'ammoniaque commence par fondre en se sublimant en partie, puis la perle qui se forme devient incandescente en prenant la forme sphéroïdale ; elle se résout rapidement en vapeurs qui renferment du chlore, de l'oxygène, de l'azote et de l'eau avec production d'une flamme jaunâtre. Il n'y a pas, au moins sur de petites masses, de détonation.

Nous avons déterminé par les expériences suivantes la température à laquelle le perchlorate d'ammoniaque commence à se décomposer.

Ces essais ont porté sur du perchlorate purifié par cristallisation, préalablement broyé et passé au tamis n° 80, qui a été placé dans des cristallisoirs recouverts par de larges verres de montre.

Trois cristallisoirs renfermant respectivement 59,584 gr., 30,327 gr. et 18,210 gr. de perchlorate

d'ammoniaque ont été abandonnés dans une étuve spéciale, dont le dispositif sera décrit plus loin, munie d'un régulateur de température et chauffée nuit et jour à 100°.

Première série d'expériences. — Durée totale du chauffage 62 jours.

Les vases sont retirés de l'étuve au bout d'un certain nombre de jours, placés dans un exsiccateur jusqu'à complet refroidissement, pesés et remis de suite à l'étuve :

	1	2	3
Prise d'essai	59,584	30,327	18,210
Poids après 12 jours	59,578	30,3225	18,2065
» » 21 »	59,579	30,323	18,2085
» » 48 »	59,573	30,320	18,205
» » 62 »	59,577	30,323	18,2075

Les plus grandes différences observées dans cette série sont de :

Essai n° 1	0,011 gr.
» n° 2	0,007 »
» n° 3	0,005 »

ce qui correspondrait pour 100 de matière à une perte de :

N° 1	0,018 gr.
N° 2	0,023 »
N° 3	0,027 »

Cette perte insignifiante semble provenir d'une trace d'humidité que renfermait encore le perchlorate, et cette hypothèse trouve sa confirmation si l'on considère que la perte n'a pas augmenté par un chauffage plus prolongé, ainsi que le montrent les résultats des essais suivants, pour lesquels le sel ayant subi l'action de la chaleur pendant 62 jours a été employé.

Comme précédemment, la température de l'étuve a été maintenue d'une façon constante à 100°, de plus, un courant d'air sec porté à 30° a constamment circulé autour des récipients contenant la matière.

Deuxième série d'essais. — Durée totale du chauffage dans un courant d'air : 32 jours :

	1	2	3
Prise d'essai	59,577	30,323	18,2075
Poids après 12 jours	59,578	30,323	18,2075
» » 18 »	59,5785	30,3235	18,208
» » 32 »	59,577	30,323	18,2075

Troisième série d'essais. — Durée du chauffage dans un courant d'air sec : 15 jours. — Température de l'étuve : 120/125° :

Prise d'essai	59,577	30,323	18,2075
Poids après 15 jours	59,5765	30,322	18,2075

Nous concluons donc de ces premiers essais :

1° Que le perchlorate d'ammoniaque en poudre fine chauffé pendant deux mois, en couche plus ou moins épaisse, dans une atmosphère non renouvelée maintenue à une température soutenue et constante de 100° ne subit pas de perte appréciable ;

2° Que le même perchlorate exposé pendant 47 jours dans une atmosphère constamment renouvelée par un courant d'air porté à 30°, passant à la vitesse de 60 litres à l'heure, le sel étant placé dans une étuve à température constante et soutenue de 100, puis de 125° ne montre aucune trace de dissociation.

Quatrième série d'essais. — Température de l'étuve : 145/150°.

La matière ayant subi un chauffage de 109 jours à 100/125° sans perdre de poids est portée dans une étuve chauffée à 145/150°.

Au bout du 10e jour, on constate que les essais ont perdu :

N° 1	34,5 °/0
N° 2	24,8 »
N° 3	33,5 »

soit, en moyenne, 31 °/0.

La masse a changé d'aspect ; sa surface est mamelonnée et poudreuse ; elle dégage une odeur chlorée.

Abandonnée à l'air, elle laisse se dégager pendant plusieurs jours des gaz provenant soit d'une occlusion, soit de la continuation de la dissociation principale.

En continuant à chauffer à 145/150, la décomposition se poursuit d'une façon régulière.

Du perchlorate d'ammoniaque n'ayant pas encore subi l'action de la chaleur a été chauffé dans l'étuve à la même température que ci-dessus.

En 6 jours, on constate qu'il a perdu 30 % de son poids, mais que pendant les 30 premières heures la perte a été nulle, se montrant ensuite et atteignant graduellement la limite indiquée.

La matière résiduelle a été analysée ; elle ne renferme aucune trace de chlorure et est constituée par du perchlorate absolument pur.

Il y a donc lieu de conclure de ces deux derniers essais que le perchlorate d'ammoniaque, non dissociable à une température soutenue et longtemps prolongée de 125°, perd graduellement de son poids à 145/150°.

La dissociation survient brusquement après 30 heures de chauffage ; à ce moment le sel change d'aspect, il devient farineux à sa surface et poreux dans sa masse. La matière non encore dissociée est du perchlorate pur comme au début de l'expérience.

Nature des produits résultant de la dissociation, sous l'action de la chaleur, du perchlorate d'ammoniaque.

Il a été vérifié qualitativement qu'à une température de 145/150° la dissociation semblait avoir lieu suivant l'équation :

$$ClO^4AzH^4 = 2(H^2O) + O^2 + Cl + Az.$$

Marche de la dissociation dans différentes conditions

Température : 150°

Le perchlorate d'ammoniaque a été placé dans des cristallisoirs :

1° Non recouvert ;
2° Couvert par un verre de montre percé de petits trous ;
3° Couvert par un papier percé de trous ;
4° Couvert par un verre de montre.

Après chauffage de 88 heures dans ces conditions, le perchlorate a perdu :

	1er essai	2e essai		1er essai	2e essai
1	45,18 %	44,53 %	3	48,08 %	46,14 %
2	47,62 »	46,26 »	4	52,58 »	47,39 »

La décomposition est donc nettement plus active dans le vase n° 4, couvert par un verre de montre, probablement en raison de ce que les produits gazeux qui prennent naissance, et qui ne peuvent facilement s'échapper, hâtent la dissociation du sel non encore altéré (Dans un vase clos représenté par un ballon dont la tubulure est conduite sous une certaine hauteur d'eau, et dans lequel il s'établit naturellement une pression due aux gaz résultant de la dissociation partielle du perchlorate, la perte a été de 56,10 % en 5 jours). Dans les autres cas, la dissociation semble avoir à peu près la même valeur.

A 180°, la décomposition est simplement un peu plus active.

Température exacte de dissociation du perchlorate d'ammoniaque

Dans des expériences à température graduellement croissante, nous avons constaté que le perchlorate d'ammoniaque ne commençait à se dissocier, sous une pression voisine de la pression atmosphérique et en vase ouvert, qu'à la température de 135°. A cette température, la décomposition est extrêmement lente et ne commence à se manifester qu'après 5 à 6 jours de chauffage continu. Le perchlorate restant conserve sa composition primitive.

Action de la chaleur sur le perchlorate d'ammoniaque comprimé

Les essais ont porté sur des blocs de perchlorate comprimé :

1° A 400 kilogrammes par centimètre carré
2° A 600 » » » »
3° A 2400 » » » »

Ces agglomérés ont été abandonnés dans une étuve chauffée à 150° :

Perte en	8 jours	20 jours
N° 1	12,80 %	40 %
N° 2	11,46 »	40 »
N° 3	3,54 »	37 »

Ces expériences montrent, qu'au début, la dissociation est retardée par l'état de resserrement des molécules de la matière, mais que peu à peu, les gaz faisant leur chemin dans la masse et la rendant poreuse, les pertes s'équilibrent et suivent alors la même marche quelle que soit la valeur de la compression initiale.

Afin d'éviter que les résidus de la combustion du gaz d'éclairage servant à chauffer l'étuve puissent pénétrer dans cette dernière; et apporter des perturbations dans la marche de la dissociation du perchlorate, nous avons adopté un dispositif permettant d'éviter cette cause d'erreur et qui est simplement constitué par une marmite en fonte de forme très haute renfermant un récipient de même métal plus petit et de forme identique, lequel est entouré de sable afin que la chaleur soit uniformément répartie. Les vases contenant le perchlorate sont placés au-dessus d'un trépied recouvert d'une plaque de verre dans le récipient intérieur dont le couvercle est percé pour laisser passage à un régulateur de température, un thermomètre et des tubes d'entrée et de sortie d'air sec.

Le tout est placé sur un fort fourneau à gaz.

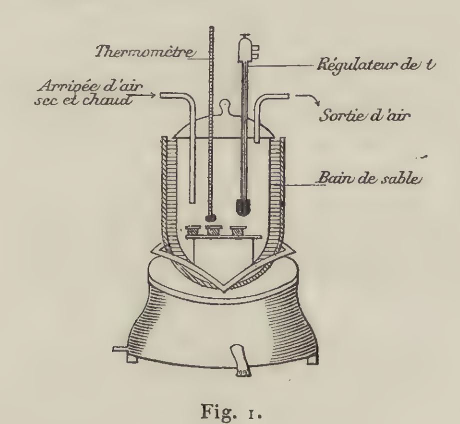


Fig. 1.

Poudres et explosifs chloratés.

C'est à Berthollet que l'on doit la découverte du chlorate de potasse. Ayant remarqué que ce sel fusait sur des charbons ardents, et qu'en mélange avec les matières combustibles, il fournissait des produits plus ou moins explosifs, détonant par le choc et par le frottement, il eut l'idée de le substituer au salpêtre dans la poudre de guerre.

Une terrible explosion qui se produisit, en 1788, à la poudrerie d'Essonnes, près Corbeil, dans laquelle Berthollet faisait effectuer ses mélanges, et où plusieurs personnes furent tuées à ses côtés, le fit renoncer à ses projets.

Depuis cette malheureuse tentative, de multiples essais furent tentés dans le même but sans aboutir à des résultats satisfaisants, tout en amenant de nouvelles catastrophes. Citons parmi les plus connues :

En France, pendant le siège de Paris, en 1870 ; à l'école de pyrotechnie en 1877. En Angleterre, en gare de Bletchley (1900). En Australie, à Melbourne (1893). En Amérique, à Pittsburg (1894). L'Allemagne compte aussi plusieurs explosions dues à la fabrication des poudres et explosifs chloratés.

Avec de tels antécédents, il est facile de concevoir qu'encore aujourd'hui, mais bien à tort, la manipulation des poudres chloratées est considérée comme comportant des dangers exceptionnels, et qu'avec un tel état d'esprit, surtout dans les pays où le monopole de la fabrication des poudres existe en faveur de l'Etat, tous les essais pouvant être tentés étaient sinon condamnés d'avance, du moins tenus en suspicion.

Les premières tentatives vraiment industrielles furent faites dans des pays où la fabrication, était simplement soumise à un examen après la déclaration, suivie d'essais, devant une commission. comme en Angleterre de 1882 à 1886.

L'asphaline a été fabriquée dès 1882 dans une poudrerie près de Llangollen où l'on préparait précédemment de la pudrolithe. Ce produit présentait la composition suivante :

Chlorate de potasse	54
Son	42
Nitrate et sulfate de potasse	4

ingrédients auxquels on pouvait ajouter du savon, de l'ozokérite, de l'huile de paraffine ou de la paraffine. Le mélange était coloré en violet par de la fuchsine.

Il répondait aux prescriptions habituelles de transport, d'emmagasinage et d'emploi exigées pour les travaux ordinaires Sa fabrication a cessé surtout à cause du prix trop élevé du chlorate.

Depuis lors, l'Angleterre a autorisé la fabrication d'une série de poudres chloratées parmi lesquelles nous citerons :

La britainite, le cycène, l'éruptérite, la sodalite, les Cheddites, etc., etc.

L'Allemagne, la Belgique, la Suisse, l'Italie, la Grèce, la Russie autorisent : la streetite ou cheddite. Les pyrodialytes sont également autorisés dans divers pays.

Les cheddites sont fabriquées par l'Etat français à Vonges : les types au chlorate de potasse sont seuls admis ; ceux au chlorate de soude, à l'étude depuis plusieurs années, ne sont pas encore reçus, alors que les autres pays les préparent couramment, mettant ainsi à la disposition de l'industrie des explosifs plus puissants, sous le même volume, et moins chers.

Citons encore un explosif autorisé en France dans lequel le comburant et le combustible ne sont mis en présence qu'au moment de l'emploi (explosif type Sprengel), « Le Prométhée ». Il consiste d'une part en une cartouche de chlorate de potasse mélangé de bioxyde de manganèse comprimé et muni d'un trou central pour loger le détonateur, et, d'autre part, en un liquide dit « huile volcanique », contenant de la nitrobenzine, de l'essence de térébenthine et de l'huile lourde de pétrole, dans lequel les cartouches de chlorate sont trempées. Elles constituent alors seulement un explosif. Les cartouches de chlorate sont fabriquées par l'Etat.

En dehors des dangers de préparation que présentent les mélanges de chlorates et de matières oxydables, le prix des chlorates a été, surtout autrefois, l'obstacle qui s'opposait au développement de ces explosifs.

Grâce aux procédés électrolytiques actuels, les prix des chlorates de potasse et de soude étant à peine supérieurs à celui du salpêtre, la consommation des poudres chloratées dans le monde, et des Cheddites en particulier est devenue très considérable, ainsi que le montre la statistique suivante relative à ces derniers explosifs :

Quantités approximatives de *Cheddites* vendues dans les différents pays depuis 1904	1904	410 tonnes
	1905	950 »
	1906	1 200 »
	1907	1 250 »
	1908	1 700 »

Quant aux dangers de fabrication et de manutention de la plupart des poudres chloratées, et notamment des Cheddites, on peut affirmer qu'ils sont beaucoup moins à redouter que ceux qu'entraîne la confection de l'antique poudre noire, de la nitroglycérine, des dynamites ordinaires et gommes et même des poudres pyroxylées. La préparation de ces explosifs chloratés est, en outre, beaucoup plus rapide que celle des produits sus-indiqués et ne demande qu'un matériel très rudimentaire.

Le temps n'est plus où Eissler pouvait écrire, au sujet du chlorate de potasse :

« Il est extrêmement douteux que l'on parvienne jamais à vaincre les obstacles qui résultent « des propriétés chimiques de cette substance et que la nature paraît avoir rendus insurmontables. »

Au sujet des avantages que les Cheddites, par exemple, présentent sur les explosifs courants, il est à noter qu'elles sont difficilement inflammables, contrairement à la poudre noire et aux poudres pyroxylées : peu sensibles au choc et au frottement, ce qui les différencie très avantageusement des dynamites ; qu'elles ne se congèlent pas comme ces dernières et qu'elles n'exsudent pas ; qu'elles ne sont pas hygroscopiques comme les explosifs à base de nitrate d'ammoniaque. Enfin, qu'elles sont d'une stabilité remarquable et que quelle que soit la durée de leur magasinage, elles fournissent toujours les mêmes résultats sans offrir plus de dangers dans leur manipulation.

Au point de vue de la puissance, elles égalent deux fois et demie à trois fois environ la poudre noire et sont à égalité avec la dynamite n° 1. Certaines compositions fabriquées à l'étranger atteignent la puissance de la dynamite-gomme.

Nous croyons intéressant de mentionner le mode de fabrication, les propriétés et les avantages des cheddites, prises comme types des poudres chloratées industrielles, en nous inspirant des rapports du service des poudres et salpêtres, du professeur Eschweiler et de nos propres travaux.

La mise à l'étude par la commission des substances explosives des explosifs chloratés du genre Street, connus en France sous le nom de « Cheddites », date du 14 juin 1897.

Les échantillons soumis à l'examen de la commission étaient au nombre de trois, présentant respectivement la composition suivante :

I	Chlorate de potasse	75
	Picronitronaphtaline	20
	Huile de ricin	5
II	Chlorate de potasse	74,6
	Nitronaphtaline	5,5
	Huile de ricin	5,0
	Amidon	14,9
III	Chlorate de potasse	80
	Nitronaphtaline	12
	Huile de ricin	8

Ces explosifs ne présentant pas le caractère légal de nouveauté au point de vue du monopole

visé par l'article 7 de la loi du 8 mars 1875, c'est-à-dire n'étant pas des composés chimiques explosibles nouveaux rentrent, par conséquent, dans la catégorie des matières dont la fabrication est monopolisée par l'Etat.

Trois autres types furent présentés le 30 octobre 1899. Deux d'entre eux propageant facilement une inflammation excitée en un point de leur masse furent retirés et remplacés par une autre composition.

Les deux types restant furent désignés : 41 et 60. Ils présentaient respectivement la composition suivante :

	Type 60	Type 41		Type 60	Type 41
Chlorate de potasse	80	80	Huile de ricin	6	8
Mononitronaphtaline	12	12	Acide picrique	2	—

Fabrication des Cheddites

La fabrication des Cheddites (types divers) s'opère dans un bac émaillé à double fond, qui est chauffé par la vapeur. On fait fondre dans l'huile de ricin chauffée aux environs de 70° la mononitronaphtaline soit seule, soit additionnée de tout autre dérivé nitré s'il y a lieu.

A la masse fondue et rendue homogène on ajoute le chlorate de potasse ou de soude pulvérisé et séché et généralement encore tiède, puis on mélange avec une spatule en bois jusqu'à disparition de tout point blanc ; la température est maintenue aux environs de 60/70°.

Le malaxage se fait rapidement ; la fabrication de 25 kilogrammes d'explosif demande au maximum 7 minutes.

Pour compléter le mélange, la masse est déchargée sur une table en bois, puis lorsqu'elle n'est plus qu'à une température de 30 à 35°, étalée en couche mince et malaxée à plusieurs reprises avec un rouleau en bois. Cette opération est répétée quand la poudre est presque froide, afin d'éviter la formation de petits grumeaux.

On obtient ainsi une poudre plus ou moins jaunâtre, plastique, homogène, dans laquelle le chlorate de potasse finement pulvérisé a absorbé la solution des dérivés nitrés dans l'huile de ricin.

Les types 41 et 60 ont été modifiés en 1902 et en 1904. La principale différence entre les nouvelles compositions et les anciennes consiste dans la substitution du binitrotoluène à l'acide picrique.

Le mode de fabrication ci-dessus décrit ne change pas. Voici la composition des deux nouveaux types fabriqués par les poudreries de l'Etat :

	Type 60bis	Type 60bis modifié
Chlorate de potasse	80	75
Mononitronaphtaline	13	1
Binitrotoluène	2	19
Huile de ricin	5	5
Totaux	100	100

Propriétés des Cheddites

Les Cheddites ont été essayées comparativement à d'autres explosifs par rapport :

1° Aux effets du choc et du frottement ;
2° A l'influence de la chaleur aux hautes températures et de la flamme ;
3° A la propagation de l'inflammation à l'air libre ;
4° A la résistance à l'action des acides ;
5° A la résistance au froid ;
6° A la résistance à la chaleur ;
7° A l'action de l'humidité et de l'eau ;
8° A la puissance.

1° *Sensibilité au choc et au frottement.*

Il a été comparé aux Cheddites n°s 41 et 60 un certain nombre d'explosifs industriels, à savoir :

Dynamite n° 1 à 75 °/₀ de nitroglycérine ;
Dynamite-gomme ;
Poudre de mine française à gros grains ;
Poudre de chasse française (forte superfine) ;
Poudre sans fumée.

La poudre de mine et la poudre de chasse ont été employées d'abord dans leur état normal, puis sous forme de poussier.

Les Cheddites ont été essayées d'abord à l'état pulvérulent normal, puis en grains durcis.

La quantité employée d'explosif a été chaque fois de 8 grammes répartis en nappe mince sur une enclume en acier enterrée, sur la surface d'un cercle de 140 millimètres de diamètre.

Dans une première série d'essais, un cylindre en fonte à bases parfaitement planes, de 140 millimètres de diamètre et du poids de 6 kilogrammes, reposait exactement sur la couche d'explosif. On laissait tomber ensuite sur ce cylindre un mouton en fonte du poids de 35 kilogrammes.

Dans la deuxième série d'essais, le cylindre était supprimé de façon à produire un choc beaucoup plus violent sur la petite surface d'explosif percutée directement par le sommet du mouton.

Dans tous les cas, la chute du mouton était provoquée par la rupture de la corde de suspension à l'aide d'une amorce au fulminate de mercure.

Des traînées de 10 à 20 centimètres des divers explosifs étaient disposées soit sur l'enclume, soit sur le sable en prolongement de la couche de 8 grammes, pour vérifier s'il y avait propagation soit de l'explosion, soit de l'inflammation.

Les limites supérieures et inférieures qui encadrent la hauteur de chute à laquelle commence l'explosion sont seules indiquées ci-dessous. Elles ont été vérifiées en les répétant à plusieurs reprises.

1re Série. — Essais avec le cylindre et le mouton

	Hauteurs de chute en centimètres	Résultats
Dynamite n° 1	8 12	Rien. Détonation extrêmement violente avec propagation.
Dynamite gomme	25 30	Rien. Détonation extrêmement violente sans propagation.
Poudre de mine tamisé au n° 20	150 200	Rien. Déflagration brusque, l'inflammation se propage très vite tout le long de la traînée.
Poudre de mine (poussier)	90 110	Rien. Déflagration brusque, l'inflammation se propage très vite tout le long de la traînée.
Poudre de chasse (telle quelle)	300 350	Rien. Déflagration brusque, l'inflammation se propage très vite tout le long de la traînée.
Poudre de chasse (poussier)	90 110	Rien. Déflagration brusque, l'inflammation se propage très vite tout le long de la traînée.
Poudre sans fumée	35 40	Rien. Détonation assez forte, pas de propagation.
Cheddite n° 41 (pulvérulente)	15 20	Rien. Détonation faible, pas de propagation.
Cheddite n° 41 (en grains)	50 60	Rien. Détonation faible, pas de propagation.
Cheddite n° 60 (pulvérulente)	30 35	Rien. Détonation faible, pas de propagation.
Cheddite n° 60 (en grains)	40 50	Rien. Détonation faible, pas de propagation.

2e Série. — Essais avec le mouton sans le cylindre

	Hauteurs de chute en centimètres	Résultats
Dynamite n° 1	5 10	Rien. Détonation très forte, pas de propagation.
Dynamite gomme	15 20	Rien. Détonation très forte, pas de propagation.
Poudre de mine tamisée au n° 20	15 20	Rien. Déflagration brusque, l'inflammation se propage très vite tout le long de la traînée.
Poudre de chasse (telle quelle)	80 100	Rien. Déflagration brusque, avec propagation de l'inflammation tout le long de la traînée.

	Hauteurs de chute en centimètres	Résultats
Poudre de chasse (poussier)	80	Rien.
	90	Déflagration brusque avec propagation très rapide de l'inflammation tout le long de la traînée.
Poudre sans fumée	20	Rien.
	25	Détonation assez forte, sans propagation.
Cheddite n° **41** (pulvérulente)	10	Rien.
	15	Très faible détonation, pas de propagation.
Cheddite n° **41** (en grains)	15	Rien.
	20	Très faible détonation, pas de propagation.
Cheddite n° **60** (pulvérulente)	15	Rien.
	20	Très faible détonation, pas de propagation.
Cheddite n° **60** (en grains)	15	Rien.
	20	Très faible détonation, pas de propagation.

Dans une autre série d'expériences, le poids du mouton a été porté à 62 kilogrammes et la couche de Cheddite exposée sur l'enclume progressivement augmenté. Il a été ainsi obtenu les résultats consignés ci-dessous :

Mouton de 35 kilogr.	Epaisseur	Charge sous le cylindre	Limites de la hauteur de chute provoquant ou non l'explosion	Observations
Type **41**	1 mill.	8 grammes	Entre 15 et 20 centimètres	Pas de propagation de l'explosion
	3 »	60 »	» 80 et 100 »	»
	7 »	110 »	» 180 et 200 »	»
	9 »	160 »	» 225 et 250 »	»
Type **60**	1 mill.	8 grammes	Entre 30 et 40 centimètres	»
	3 »	60 »	» 40 et 50 »	»
	7 »	110 »	» 150 et 200 »	»
	9 »	160 »	» 180 et 200 »	»
Mouton de 62 kilogr.				
Type **41**	7 mill.	110 »	Entre 125 et 150 centimètres	»
Type **60**	7 »	110 »	» 100 et 110 »	»

Poursuivant encore plus loin les essais, on a produit un premier choc à la limite inférieure qui ne donne pas l'explosion, puis, sans toucher au cylindre, une deuxième avec 3,50 m. de hauteur, tant avec le mouton de 35 kilogrammes qu'avec celui de 62 kilogrammes, en faisant varier l'épaisseur de la couche placée sous le cylindre. Jamais il n'y a eu de propagation en dehors de la partie percutée.

Enfin, on a comparé les résultats de l'explosion sous le choc du mouton de 35 kilogrammes de la dynamite n° 1, de la dynamite gomme, des poussiers de poudre de mine et de chasse, aux résultats précédents. La charge percutée était dans tous les cas de 8 grammes.

Il a été constaté que :

1° Sans le cylindre, la dynamite n° 1 détone très violemment avec propagation à toute la masse non percutée ; la dynamite gomme explose très violemment, mais l'explosion ne se propage qu'à une faible distance du point percuté, la poudre de mine et la poudre de chasse déflagrent vivement et toute la masse voisine s'enflamme et brûle très rapidement.

2° Avec le cylindre, la dynamite n° 1 et la dynamite gomme explosent avec violence et toute la partie non percutée détone en même temps ; les poudres de mine et de chasse déflagrent vivement et toute la masse voisine s'enflamme et brûle très rapidement.

Enfin, ces expériences ont été terminées en recherchant si les Cheddites en détonant partiellement sous l'action d'un mouton de 35 kilogrammes tombant de 0,40 m. de hauteur sur le cylindre reposant sur une couche d'explosif de 8 grammes pouvait amener la détonation d'une traînée de dynamite ou de dynamite gomme en contact direct avec les Cheddites, ou, inversement, si l'explosion complète des dynamites était susceptible d'amener la détonation d'une traînée des Cheddites.

Les résultats ont été les suivants : dans le cas des Cheddites 41 et 60 explosant sous le choc, les traînées de dynamite n° 1 ou de dynamite gomme n'ont pas explosé et ont été simplement projetées. Dans le cas de dynamite n° 1 ou de dynamite gomme explosant sous le choc, les traînées de Cheddites ont régulièrement fait explosion.

Il était, d'autre part, intéressant de savoir si la sensibilité du choc était augmentée par un magasinage prolongé ou simplement par l'exposition également prolongée à l'air.

Le dispositif adopté dans ces essais était le même que celui précédemment décrit.

Il a été obtenu les résultats suivants :

		Charge sous le cylindre	Limites
Mouton de 35 kilogr.	Type 60 fraichement fabriqué	60 grammes	Entre 40 et 50 cent.
	id id.	8 »	» 30 et 40 »
	Type 60 conservé pendant 1 ans dans une caisse remplie de sciure de bois humide, puis ensuite pendant 3 mois dans un magasin sec	60 »	» 100 et 150 »
	id. id.	8 »	» 30 et 40 »
Mouton de 25 kilogr.	Type 60 fraîchement fabriqué	30 grammes	Entre 55 et 60 cent.
	Type 60 exposé à la lumière et à l'air en couche mince pendant 3 mois	30 »	» 115 et 120 »

Il résulte de ces expériences, que les types 41 et 60 accusent une résistance au choc deux à trois fois plus grande que celle de la dynamite n° 1.

Le danger d'emploi est infiniment inférieur avec les Cheddites par rapport à la dynamite n° 1 qui détone très violemment avec propagation complète dès que la masse percutée atteint une certaine valeur. Inférieure aussi à la dynamite gomme, qui détone avec une extrême violence dans toute la partie percutée, et aux poudres noires qui, quoique ne déflagrant que sous des chocs plus violents, s'enflamment toujours en masse et avec une très grande rapidité.

Les Cheddites présentent même un moindre danger que la poudre sans fumée qui, ne détonant il est vrai que dans la partie percutée — par des chocs analogues — présente dans cette partie une explosion beaucoup plus complète et violente.

Dans les nombreuses expériences qui ont été faites au sujet de la sensibilité au choc des Cheddites, jamais il n'a été obtenu de détonation du premier ordre.

Il est à noter aussi, au point de vue de la sécurité qu'offrent les Cheddites, que leur détonation ne peut se propager à un explosif aussi sensible que la dynamite n° 1, tandis que les détonations sous le choc de la dynamite gomme ou de la dynamite n° 1 provoque la détonation complète de la traînée extérieure des Cheddites.

Les poudres de mine et de chasse sont également plus dangereuses, puisqu'elles s'enflamment et brûlent très vite au voisinage des autres explosifs détonant sous le choc direct, et qu'elles enflamment également ces derniers quand elles déflagrent dans leur voisinage, sous le choc.

Enfin, il a été reconnu que le magasinage prolongé paraît diminuer beaucoup la sensibilité au choc des Cheddites et que leur exposition prolongée en couche mince paraît aussi produire le même effet.

Résistance aux chocs divers

Il a été tiré à balles sur des paquets de cartouches type 60, suspendus ou appuyés sans qu'il se produise d'explosion après plusieurs perforations. Même résultat en tirant soit sur des boîtes en bois remplies d'explosif, soit sur des boîtes en fer blanc à parois de 0,8 mm. d'épaisseur, l'explosif étant à la température ambiante, puis à 60° environ.

L'explosif étant dans des boîtes en tôle d'acier de 3 millimètres d'épaisseur, suspendues, les résultats ont été les suivants :

Sur 8 perforations, il y a eu :

- 1 avec détonation partielle.
- 1 avec inflammation partielle au moment du choc.
- 1 avec inflammation totale sans explosion.
- 5 sans résultat.

En projetant des flacons en verre épais remplis d'explosif : type 60, fortement tassé, des récipients en fer blanc et en tôle de 2 millimètres d'épaisseur, des caisses en bois remplies de plusieurs kilogrammes d'explosif, tant en poudre qu'en cartouches, d'une hauteur de 60 mètres, l'explosif a été répandu sans qu'il se produise ni inflammation ni explosion.

En somme, les Cheddites sont absolument insensibles aux chocs accidentels divers qu'elles peuvent éprouver pendant la fabrication, le transport et la conservation ; jamais ceux-ci ne peuvent provoquer la détonation en masse, que seules les amorces au fulminate déterminent.

Résistance au frottement

Une épreuve réalisant les conditions les plus défavorables, au point de vue du frottement, a été tentée ; elle a consisté à étaler sur une surface en acier cintrée 100 grammes de

Cheddite 41 ou 60 et à tirer sur cette nappe d'explosif avec un fusil du calibre 8 millimètres lançant une balle à chemise de maillechort, sous un angle de 10° environ. Trois tirs consécutifs ont ainsi été effectués avec les résultats suivants :

Pas de bruit de détonation appréciable. Combustion vive de 25 grammes environ d'explosif sans propagation au restant de la masse. Le glissement de la balle est très perceptible sur quelques centimètres de longueur.

Le coup dit « glissant », c'est-à-dire le frottement très violent de maillechort sur acier ne provoque donc pas la détonation de ces Cheddites, mais leur simple inflammation.

2° *Influence de la chaleur aux hautes températures et de la flamme.*

Les Cheddites ne subissent pas de modification ni de décomposition quand on les abandonne pendant plusieurs jours dans une étuve chauffée à 40 ou 50°.

Vers 80°, il se produit une fusion partielle et il semble que la masse s'humidifie. En élevant la température jusqu'à 200°, on n'obtient ni inflammation ni explosion, mais seulement une volatilisation des dérivés nitrés, ce qui occasionne une coloration brune du résidu.

Chauffé sur une tôle à l'aide d'un bec Bunsen, l'explosif perd une partie de ses dérivés nitrés par volatilisation, puis il se produit de petites incandescences et enfin la combustion se propage lentement à la masse, sans qu'il se produise jamais d'explosion.

Projeté sur une plaque préalablement rougie, il s'enflamme et brûle tranquillement.

Un ringard en fer porté au rouge blanc et enfoncé dans des cartouches ne produit qu'une combustion vive sans explosion.

En cherchant à enflammer les Cheddites à l'aide d'une flamme, on constate que l'inflammation ne se produit que très difficilement et qu'il faut, pour arriver à ce résultat, un très long contact de la flamme ; la combustion a toujours lieu sans explosion. Les cartouches isolées enflammées à un bout brûlent lentement jusqu'à l'autre.

On a pu projeter de grandes quantités de Cheddites soit dans un feu de forge, soit sur de fortes plaques de fonte portées au rouge blanc, soit encore sur des coulées de carbure de calcium, sans produire autre chose qu'une combustion très vive.

Une caisse renfermant 20 kilogrammes de Cheddite 60 *bis*, tant en cartouches qu'en poudre et dont le couvercle fut cloué étant placée sur un grand tas de bois arrosé de pétrole, le bûcher allumé brûla longtemps sans enflammer l'explosif. L'inflammation ne se produisit que lorsque le feu eut pénétré à l'intérieur de la caisse. A partir de ce moment, l'explosif brûla vivement mais sans explosion.

En résumé, il est donc impossible de provoquer l'explosion des Cheddites par la flamme, ou par l'échauffement, même en opérant sur de grandes masses, on obtient simplement une combustion plus ou moins vive.

3° *Propagation de l'inflammation à l'air libre.*

La rapidité des Cheddites, dans les conditions les plus diverses : en tas, en traînées avec ou sans compression, en nappes, en mélange avec des substances combustibles ou inertes, humidifiées plus ou moins et jusqu'à un maximum de 10 %, a été déterminée par de nombreuses expériences qui ont amené aux conclusions suivantes :

La propagation de la combustion des Cheddites tassées ou non, soit en nappes très minces ou épaisses, soit en caisses, soit en masses compactes se fait très lentement. Cette combustion ne donne jamais lieu à aucune explosion.

On peut éteindre sans difficulté avec un peu d'eau des masses assez considérables en pleine combustion, et, dans tous les cas, il est très facile d'empêcher la propagation de cette combustion et de protéger, par des quantités d'eau assez faibles, des masses d'explosifs placées au voisinage d'un foyer d'incendie.

4° *Résistance à l'acide sulfurique concentré.*

On sait que lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré sur une quantité un peu notable de chlorate de potasse il y a détonation et projection du mélange.

Avec les Cheddites et en opérant jusque sur 5 kilogrammes d'explosif il ne se produit qu'une combustion vive mais jamais d'explosion. Les essais ont été effectués sur des quantités de matière portant depuis quelques grammes jusqu'à 50 kilogrammes non tassés et placés dans des caisses en bois. L'acide employé était de l'acide sulfurique pur à 66° Bé.

L'examen des blocs d'explosifs restés intacts après extinction par l'eau a permis de constater que l'acide s'écoule rapidement le long des parois de la caisse en produisant ainsi des centres d'inflammation jusqu'au-dessous de la masse d'explosif.

5° *Résistance au froid.*

Les Cheddites sont pratiquement insensibles à l'action du froid. Même à-20° l'explosif ne présente aucune différence de propriétés physiques ; la plasticité reste suffisante et la sensibilité au choc n'est pas augmentée.

En tirant sur des cartouches refroidies à-10°, on n'obtient aucun résultat.

L'explosif étant porté à 10° a été projeté brusquement dans un récipient chauffé à 80°. Il ne se produit ni explosion ni inflammation.

6° *Résistance à la chaleur.*

Nous avons dit que vers 80° les Cheddites deviennent pâteuses et semblent s'humidifier. Maintenues pendant 8 jours vers 90/100° elles restent molles.

Au-dessus de 200°, on voit l'huile qui entre dans la composition de ces explosifs se décomposer lentement, les dérivés nitrés se volatiliser et la masse se dessécher et noircir.

La température continuant à s'élever, alors que la décomposition des corps combustibles est presque achevée, on atteint la température de décomposition du chlorate. A ce moment, ce dernier, en présence du charbon résultant de la décomposition de l'huile, déflagre brusquement.

En chauffant une certaine quantité du type 41 dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube chauffé dans un bain de paraffine et traversé par un courant d'air sec porté à 100°, on constate que la nitronaphtaline se sublime à l'orifice froid du tube et que le résidu après 15 jours de chauffage ne paraît pas altéré.

Voici aux différentes phases de la période de chauffage les pertes de poids constatées :

Durée de chauffage depuis l'origine	Température	Perte pour 100	Durée de chauffage depuis l'origine	Température	Perte pour 100
9 heures	100°	0,712	99 heures	120°	5,049
18 »	100°	1,036	108 »	120 à 130°	5,748
27 »	100°	1,340	117 »	130 à 140°	6,316
36 »	100°	1,776	126 »	130 à 140°	7,346
45 »	100°	2,492	135 »	120 à 130°	7,997
54 »	120°	3,262	144 »	120 à 130°	8,708
63 »	130°	3,735	153 »	120 à 130°	9,122

Il résulte de ces essais que les Cheddites peuvent sans danger d'inflammation ni d'explosion supporter longuement des températures dépassant notablement 120°.

7° *Résistance à l'humidité et à l'eau.*

Des cartouches de différents types abandonnées pendant 60 heures dans la vapeur d'eau saturée et séchées, ne présentent aucune efflorescence de chlorate de potasse à leur surface.

Telles qu'elles sont retirées du courant de la vapeur, elles détonent de la même façon que des cartouches n'ayant subi aucun traitement.

L'explosif comprimé à chaud sous forme d'une sphère de 12 centimètres de diamètre a été abandonné 5 mois dans l'eau. On a observé que le centre de la sphère était resté intact et que la pénétration de l'eau ne s'était effectuée que sur une épaisseur de 1 centimètre au plus.

La matière constituant l'intérieur de la sphère a pu être employée dans les conditions normales.

Le même résultat a été atteint en comprimant légèrement et à froid à la main une poignée d'explosif ; le noyau était intact au bout de quatre mois.

Des cartouches conservées dans de la sciure humide pendant un an ont montré que les enveloppes seules s'étaient humidifiées, mais que l'explosif qu'elles contenaient était intact sans trace d'efflorescences de chlorate.

Les mêmes cartouches conservées dans un magasin sec pendant près d'un an n'ont pas été modifiées.

L'explosif ainsi soumis à des alternatives d'humidité et de sécheresse a été essayé au choc ; il s'est montré moins sensible qu'au moment même de sa préparation ; il ne se propage toujours pas en dehors de la partie directement percutée.

Ces essais démontrent que les cartouches de Cheddite ne subissent aucune transformation à l'air quelle que soit la durée de leur exposition et l'état hygrométrique de l'atmosphère.

L'imprégnation des particules de chlorate de potasse par la solution huileuse des dérivés nitrés rend l'explosif insensible à l'action de l'humidité atmosphérique.

8° *Puissance.*

Les résultats obtenus tant dans les essais au mortier que dans les essais aux gros plombs de Trauzl ont été très variables soit pour la dynamite n° 1, soit pour les Cheddites, conformément d'ailleurs à l'opinion de plusieurs auteurs sur ce sujet.

En employant la méthode du colonel P. Von Hess avec des petits plombs de métal pur ils sont, au contraire, devenus très constants et ont permis de conclure que la puissance brisante du type 60 est égale à celle de la dynamite n° 1.

Les volumes des gaz produits par l'explosion et la température de cette explosion sont :

Type 41	Volume des gaz	437 litres
	Température de détonation	3 221°
Type 60	Volume des gaz	399 litres
	Température de détonation	3 437°

On a prétendu que les poudres chloratées — Cheddites et Sebomite prises comme types — mettaient en liberté au moment de leur explosion des quantités notables d'oxyde de carbone.

Nous ferons remarquer que la composition des explosifs de mine est calculée pour obtenir une combustion complète ; on sacrifie une certaine partie de la puissance pour arriver à ce résultat.

Les Cheddites, notamment, rentrent dans ce cas général.

Indépendamment de la composition de l'explosif, on peut considérer que la production d'oxyde de carbone reconnaît comme cause l'influence des enveloppes en papier et du paraffinage.

Nous avons vérifié que la détonation des explosifs industriels, dynamites, poudres au nitrate d'ammoniaque, poudres chloratées, mettait toujours en liberté de l'oxyde de carbone, mais que, dans tous les cas, ce gaz n'existait qu'à l'état de traces infinitésimales incapables de produire la moindre intoxication chez les ouvriers séjournant dans les galeries.

Il est bien entendu que chaque explosif doit être tiré avec une amorce de force appropriée à sa sensibilité.

Tous les types de Cheddites dont nous venons de signaler les propriétés sont à base de chlorate de potasse. Depuis peu, dans un but économique, on a remplacé très avantageusement le chlorate de potasse par le chlorate de soude.

Nous extrayons du rapport du Professeur Eschweiler, au sujet de la comparaison entre ces nouveaux explosifs et les types au chlorate de potasse, les renseignements suivants :

Les mélanges expérimentés présentent la composition suivante :

	Type **41** N	Type **60** N		Type **41** N	Type **60** N
Chlorate de soude	80	80	Nitronaphtaline	12	13
Binitrotoluène	—	2	Huile de ricin	8	5

Pour la fabrication, on se sert des mêmes appareils que pour la confection des Cheddites à base de chlorate de potasse.

Le chlorate de soude doit être tamisé très finement. On obtient une poudre plastique qui est écrasée sur une table avec un rouleau de bois, afin de compléter le mélange.

Les cartouches de Cheddites 41 N et 60 F sont recouvertes d'une couche de paraffine dans le but de les protéger de l'humidité.

Tout comme pour les explosifs à base de chlorate de potasse, les types au chlorate de soude sont moins sensibles au choc après un certain magasinage qu'au moment même de leur fabrication, par la raison que l'enrobement et la pénétration du chlorate alcalin par la solution huileuse des dérivés nitrés devient plus complète avec le temps.

Action des chocs, des pressions et des frottements

Les essais furent effectués avec l'appareil qui a été décrit au sujet des Cheddites 41 et 60. Le mouton pesant 25 ou 62,5 kg. tombait d'une hauteur maximum de 3 mètres soit directement sur l'explosif étendu sur l'enclume, soit sur un court cylindre en acier de même diamètre que le mouton et posé sur l'explosif :

Cheddite **41** N	Mouton de 25 kilogr.	Cheddite **60** N	Mouton de 25 kilogr.
Nombre de cartouches posées librement sur l'enclume	Hauteur de chute	Nombre de cartouches posées librement sur l'enclume	Hauteur de chute
1	1 mètre — pas d'explosion	1	1 mètre — pas d'explosion
3	3 » — pas d'explosion	1	2 » — pas d'explosion
1 couvertes par le cylindre en acier	1 » — pas d'explosion	3 couvertes par le cylindre en acier	3 » — pas d'explosion
3 couvertes par le cylindre en acier	3 » — pas d'explosion		

15 cartouches placées dans une petite caisse en bois furent soumises au choc du mouton de 62,5 kg. tombant de 3,20 m. La caisse fut démolie et l'explosif comprimé en couche mince ne détona pas.

Les deux types 41 N et 60 N furent mélangés en poudre libre avec des substances rugueuses (sable, cailloux, mâchefer, verre pilé) et le mélange placé sur des rails.

En faisant passer à une allure lente un wagon pesant près de deux tonnes sur l'explosif, tant en mélange avec les substances sus-indiquées, qu'en cartouches, il ne se produisit jamais d'explosion.

Comme en frappant des coups de marteau suffisamment forts sur de petites quantités de Cheddites placées sur une enclume on peut provoquer des détonations, on s'est préoccupé non seulement de déterminer la puissance du choc nécessaire pour produire l'explosion, mais encore de la possibilité de pouvoir, par le choc, obtenir une propagation de l'explosion en dehors des parties directement percutées.

A l'aide d'un gabarit, on étendit 10 grammes de l'explosif en poudre sur l'enclume en formant une couche de 1 millimètre d'épaisseur sur laquelle on plaça un court cylindre en fer de même diamètre que le mouton de façon à la recouvrir presque entièrement.

Le mouton employé pesait 25 kilogrammes :

Explosif n° **1**.....	Chlorate de potasse........................	80
	Mononitronaphtaline........................	11
	Dinitrotoluol........................	4
	Huile de ricin........................	5
	Total........................	100

Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat	Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
25 kilogrammes	0,50 mètre	Pas d'explosion	25 kilogrammes	1,25 mètre	Pas d'explosion
25 »	1,00 »	id.	25 »	1,40 »	Explosion partielle
25 »	1,20 »	id.	25 »	1,50 »	id.

Explosif n° **2**.....	Chlorate de potasse........................	80
	Mononitronaphtaline........................	7,5
	Dinitrotoluol........................	7,5
	Huile de ricin........................	5,0
	Total........................	100,0

Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat	Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
25 kilogrammes	0,50 mètre	Pas d'explosion	25 kilogrammes	0,85 mètre	Pas d'explosion
25 »	0,60 »	id.	25 »	1,00 »	Explosion partielle
25 »	0,75 »	id.			

Explosif n° **3**.....	Chlorate de potasse........................	80
	Mononitronaphtaline........................	1
	Dinitrotoluol........................	14
	Huile de ricin........................	5
	Total........................	100

Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat	Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
25 kilogrammes	0,50 mètre	Pas d'explosion	25 kilogrammes	0,90 mètre	Pas d'explosion
25 »	0,60 »	id.	25 »	1,00 »	Explosion partielle
25 »	0,75 »	id.			

Explosif n° **4**.....	Chlorate de potasse........................	80
	Mononitronaphtaline........................	10
	Dinitrotoluol........................	5
	Huile de ricin........................	5
	Total........................	100

Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
25 kilogrammes........................	0,30 mètre	Pas d'explosion
25 »	0,40 »	Explosion partielle
25 »	0,50 »	id.

2° On a fait directement tomber le mouton sur des quantités de 25 grammes d'explosifs placés sur l'enclume :

	Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
Explosif n° 1	25 kilogrammes	0,50 mètre	Pas d'explosion
	25 »	0,75 »	id.
	25 »	0,90 »	id.
	25 »	1,00 »	id.
	25 »	1,25 »	id.
	25 »	1,50 »	Explosion d'une très petite quantité
	25 »	2,00 »	id.
	25 »	3,00 »	Explosion incomplète
Explosif n° 2	25 kilogrammes	1,00 mètre et au-dessous	Pas d'explosion
	25 »	1,25 mètre	id.
	25 »	1,50 »	Une petite partie fait explosion
Explosif n° 3	25 kilogrammes	1,00 mètre et au-dessous	Pas d'explosion
	25 »	1,50 mètre	id.
	25 »	1,60 »	id.
	25 »	1,80 »	id.
	25 »	2,00 »	Une très petite quantité fait explosion
	25 »	2,50 »	id.
Explosif n° 4	25 kilogrammes	Au-dessous de 2 mètres	Pas d'explosion
	25 »	2,00 mètre	id.
	25 »	2,25 »	id.
	25 »	2,50 »	id.
	25 »	3,00 »	Une partie insignifiante fait explosion

3° 50 grammes d'explosifs sont enveloppés dans du papier mince de façon à former une couche de 3 millimètres d'épaisseur et placés sur l'enclume, puis soumis au choc direct du mouton de 25 kilogrammes :

Numéro de l'explosif	Poids du mouton	Hauteur de chute	Résultat
1	25 kilogrammes	3,70 mètres	Dans tous les cas, décomposition d'une partie annoncée par une faible explosion.
2	25 »	3,70 »	
3	25 »	3,70 »	
4	25 »	3,70 »	

4° Avec un dispositif spécial comprenant une enclume de 2 300 kilogrammes et un mouton cylindrique de 62,5 kg. dont la partie inférieure avait la forme d'une courbe convexe on fit tomber directement ce mouton d'une hauteur de 7 mètres :

1° Sur des cartouches ;
2° Sur des paquets d'explosifs d'une épaisseur de 3 millimètres ;
3° En plaçant sur l'enclume deux cartouches en contact.

Avec les quatre explosifs dont la composition a été donnée plus haut, jamais il n'y eut de détonation complète.

En tirant à une distance de 7 mètres avec un fusil de guerre lançant une balle à chemise de maillechort sur de la poudre libre comprimée dans des caisses en bois, sur des cartouches libres ou enveloppées dans du carton, il y eut perforation mais jamais explosion.

Action des températures élevées, de la chaleur, de la flamme. Propagation de l'inflammation. Action de l'acide sulfurique concentré.

Les types 41 N et 60 N possèdent à très peu de chose près les propriétés des Cheddites précédemment étudiées au chlorate de potasse et ne nécessitent pas une description particulière des expériences et observations faites pour arriver à cette conclusion.

Stabilité des types 41 N et 61 N

Ces Cheddites n'accusent aucune décomposition après un emmagasinage prolongé ou après avoir été chauffées jusqu'à 100°.

En faisant usage de la méthode officielle anglaise pour la catégories des matières explosives renfermant des dérivés nitrés, méthode qui consiste à chauffer l'explosif dans un tube à essai plongé dans un bain maintenu à 70-72° centigrammes et à constater s'il se produit un dégagement acide au bout de 15 minutes, mis en évidence par la coloration bleue d'une bande de pa-

pier amidonné suspendue dans le tube à essai, les deux Cheddites 41 N et 65 N subirent parfaitement cette épreuve même pour une durée plus longue que le temps réglementaire. Il en est de même pour les types au chlorate de potasse.

Extinction de l'explosif

Nous avons dit à propos des Cheddites au chlorate de potasse que l'extinction de quantités importantes d'explosif en combustion était facilement obtenue par de petites quantités d'eau : Les Cheddites au chlorate de soude se comportent exactement, à ce point de vue, comme les précédentes dans les essais d'extiuction.

En ce qui concerne ces nouveaux types, plus économiques que les précédents, on peut conclure que se composant d'éléments faciles à obtenir dans un état de pureté satisfaisant, de fabrication aussi simple, de sécurité et de stabilité analogues, il y aurait grand avantage pour l'industrie française à pouvoir les employer et il est à souhaiter que la Commission des substances explosives se décide enfin à en accepter la fabrication, ce qui est fait depuis longtemps à l'Etranger.

Le transport de ces nouveaux types n'offre pas de dangers apparents ; il présente, pour ce transport, les mêmes garanties de sécurité que nombre d'autres explosifs auxquels on a accordé des facilités et sont tout aussi sûrs pour l'emmagasinage que les Cheddites 41 et 60bis qui ont été admises à ces points de vue dans les conditions que nous indiquerons plus loin.

Depuis la création des types au chlorate de soude, la consommation des types à la potasse a progressivement baissé, montrant ainsi que l'industrie étrangère sait reconnaître les avantages des nouvelles compositions. Les chiffres suivants sont très significatifs à cet égard.

Quantités fabriquées de Cheddites au chlorate de potasse et au chlorate de soude en Allemagne, Belgique, Grèce, Italie, Suisse et Tunisie

	Cheddites au chlorate de potasse		Cheddites au chlorate de soude	
Années	Quantités en kilogrammes	% de la production totale	Quantités en kilogrammes	% de la production totale
1904	187 500	75 %	62 500	25 %
1905	431 500	78 »	123 000	22 »
1906	222 500	44 »	284 450	56 »
1907	180 000	29 »	433 750	71 »
1908	126 250	16 »	650 000	84 »

Il est à espérer que l'Etat français ne tardera pas à fabriquer ces types si intéressants.

Régime de transport des Cheddites dans différents pays

En France. — Les Cheddites sont acceptées par les chemins de fer sous le régime des poudres noires (décision ministérielle du 2 mai 1904).

En Angleterre. — Les Cheddites sont officiellement autorisées pour la fabrication, l'importation, le transport et la vente (Décisions du *Home Office* de Londres de septembre et octobre 1900, et de juillet 1901) avec les seules conditions d'emballage de la poudre noire et non pas des dynamites (Décision du *Home Office* du 18 septembre 1902).

En Suisse. — Elles sont classées comme explosif de sûreté pour les transports par fer (Décisions du Conseil Fédéral du 26 juillet 1902 et du 14 juillet 1908).

En Allemagne. — Les Cheddites bénéficient pour les envois inférieurs à 200 kilogr. des prix et conditions de transport appliqués aux explosifs de sûreté.

Les Cheddites sont également admises au transport par fer dans les autres pays où la demande en a été faite :

En Belgique, en Grèce, en Italie, en Russie, en Urugay, dans les Colonies françaises, etc.

Avantages des explosifs chloratés

Les gisements de nitrate de soude étant susceptibles de s'épuiser, et la fabrication de l'acide azotique à l'aide de l'azote de l'air n'étant pas encore industrielle, il est intéressant de constater que la matière première nécessaire à la fabrication sinon du chlorate de potasse, du moins du chlorate de soude, le sel marin, est inépuisable.

D'autre part, les usines productrices des chlorates faisant usage des forces hydrauliques n'épuisent pas les réserves de charbon et ne peuvent jamais chômer.

Elles permettent d'obtenir les chlorates et les perchlorates à des prix qui peuvent concurrencer

les nitrates, même lorsque dans un avenir plus ou moins prochain on aura réussi à fixer industriellement l'oxygène sur l'azote de l'air.

Au point de vue national, il est à remarquer que par l'emploi des chlorates et perchlorates à la confection des explosifs et des poudres de guerre et de mine, nous ne sommes pas tributaires de l'étranger pour le nitrate de soude.

L'exposé des expériences relatées plus haut prouve que les Cheddites échappent complètement aux griefs faits à tous les explosifs chloratés présentés jusqu'à ce jour.

Le Dr Dupré a exposé (*Annual Report of her Majesty's Inspectors of Explosives*, **1885**, p. 31) les défauts des explosifs chloratés connus jusqu'à ce jour, qui sont les suivants :

1° Ils sont extrêmement inflammables ;

2° Ils sont extrêmement sensibles au choc ;

3° Ils sont sujets à l'inflammation spontanée ou à l'explosion en présence de diverses substances surtout des acides ;

4° La sensibilité au choc augmente avec le temps d'emmagasinage, surtout lorsque l'explosif est exposé alternativement à l'action de l'humidité et de la chaleur.

Quelques-uns, comme les poudres au goudron et au brai, ne présentent pas les dangers de la sensibilité au choc au moment de leur fabrication ; mais au bout de quelques mois de magasinage, ces poudres perdent leur plasticité en se desséchant et ne diffèrent plus alors des autres.

D'autres encore, comme l'asphaline, restent bien peu sensibles au choc, mais sont alors beaucoup trop volumineuses et légères. Toutes sont essentiellement inflammables.

On peut donc dire que c'est avec juste raison que jusqu'ici tous les explosifs chloratés ont échoué dans la pratique industrielle.

Au contraire, il résulte des expériences citées primitivement que les Cheddites présentent les avantages suivants sur les précédents :

1° La sécurité et la simplicité de fabrication sont indiscutables ;

2° Elles sont peu inflammables ;

3° La sensibilité au choc est faible, et en tous cas la détonation reste limitée à la partie percutée et ne se propage pas au reste de la masse ;

4° Elles sont essentiellement stables et ne sont dans aucun cas spontanément inflammables ; l'explosion ne se produit jamais en présence des acides ;

5° Leur sensibilité reste constante quel que soit le mode d'action des agents atmosphériques ;

6° Elles sont denses (1,30 tassé, 1,15 en poudre libre).

Toutes ces propriétés sont dues à l'enrobement et probablement à l'imprégnation des particules de chlorate par la solution huileuse des dérivés nitrés, figés par refroidissement autour de ces particules ; cette couche grasse, plastique et essentiellement stable et non volatile soustrait le chlorate à l'action des agents atmosphériques et l'y maintient d'une façon indéfinie.

Elle donne à ces poudres le caractère permanent de plasticité qui les rend si peu sensibles au choc ; elle modère dans une très grande mesure les propriétés oxydantes des chlorates et leur facilité de décomposition en présence des matières combustibles ou acides en les isolant de ces matières, rendant ainsi ces explosifs très difficilement inflammables et supprimant toute explosion en présence des acides concentrés.

C'est donc cette solution huileuse qui caractérise les Cheddites ; elle constitue vraiment un produit nouveau, basé sur la découverte du grand pouvoir dissolvant à chaud des huiles végétales ou animales à l'égard de tous les dérivés nitrés.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de réunir, dans un ordre chronologique, les différentes compositions chloratées qui ont été préconisées depuis la découverte de Berthollet jusqu'à ce jour, et, dans ce but, nous avons puisé dans les excellents ouvrages du Dr Daniel, *Dictionnaire des matières explosives*, et de Cundill, *Dictionnaire des explosifs*, une partie des renseignements qui figurent ci-après :

Poudre de Berthollet (**1785**)

Chlorate de potasse	75,0
Soufre	12,5
Charbon de bois	12,5

Poudre blanche d'Augendre (**1849**)

Chlorate de potasse	41,66	Soufre ou sucre en poudre	20,84
Ferrocyanure de potassium	25,00	Charbon	12,50

Elle fut modifiée par Pohl, qui fit varier le dosage des composants de la façon suivante :

Chlorate de potasse	50
Ferrocyanure de potassium	25
Sucre de canne	25

Avec cette nouvelle composition, elle fut dénommée « Teutonite », « poudre blanche allemande ou américaine ».

Poudres Melville (**1850**)

	1	2	3
Chlorate de potasse	2 parties	5 parties	1 partie
Orpiment rouge	1 »	2 »	— »
Ferrocyanure de potassium	— »	1 »	1 »

Les substances sont mélangées à l'état humide et moulées en cartouches pour les armes à feu et les travaux de mine.

Poudres Davey (**1852**)

	1	2
Chlorate de potasse	6 parties	6 parties
Nitrate de potasse	5 »	3 »
Ferrocyanure de potassium	2 »	4 »
Bichromate de potasse	2 »	— »
Sulfure d'antimoine	5 »	3 »

Poudre Schlesinger (**1852**)

Chlorate de potasse	42,86
Sulfure d'antimoine	42,86
Fleur de soufre	14,28

Poudre Köhler (**1857**)

Chlorate de potasse	70
Soufre	20
Charbon de bois	10

Poudres Rave (**1859**)

Charbon de bois, ou houille, ou sciure	100 parties
Chlorate de potasse	200 »

Les substances sont transformées en pate et celle-ci desséchée et grénée.

Rave a encore proposé de faire passer un courant de chlore dans un mélange de 20 parties de paille hachée, 15 parties d'anthracite et 80 parties de carbonate de potasse, le tout réduit en pâte avec de l'eau.

C'était une poudre chloratée obtenue indirectement.

Poudre Davies (**1860**)

Chlorate de potasse	47,00	Sucre	23,50
Prussiate de potasse	23,50	Soufre	6,00

A été proposée pour les armes à feu.

Poudres Harrison (**1860**)

(Pour mines)		(Pour armes à feu)	
Chlorate de potasse	7 parties	Chlorate de potasse	11 parties
Amidon	1 »	Amidon	1 »
Charbon	1 »	Charbon	1 »
Soufre	1 »	Soufre	2 »
		Lycopode	1/4 »
		Houille	1 »
		Suie de charbon	1/2 »

Brevets de 1862

Chlorate de potasse	56	parties ou	12	parties de chlorate de potasse	ou de soude
Prussiate jaune	28	»	4	»	»
Amidon	4	»	2	»	»
Soufre	7	»	—	»	»
Charbon	5	»	1	»	»
Salpêtre	—	»	6	»	»

Poudres Ricker et Spence (**1862**)

Mélanges de chlorate de potasse et des produits suivants : Charbon de bois, algues marines, nitrates de soude, de plomb ou de potasse, farines diverses, bicarbonate de soude, écorces pulvérisées, marc de café.

On fait bouillir les substances avec de l'eau.

Poudres Kellow et Short (**1862**)

Chlorate de potasse	12	ou	6	parties
Nitrate de soude	30	»	36	»
Nitrate de potasse	8	»	4	»
Soufre	10	»	10	»
Tan ou sciure de bois	46	»	50	»

Les compositions sont mouillées, rendues homogènes par mélange prolongé, desséchées et tamisées.

Poudre Hall (**1863**)

Chlorate de potasse	47 parties
Prussiate jaune	38 »
Soufre	5 environ

Après mélange dans de l'eau et dessiccation, il est ajouté 10 parties de caoutchouc imprégné ou non de sulfure de carbone. Le tout est comprimé et grené.

Poudre Wigfall (**1863**)

Chlorate de potasse	26	Charbon	1
Salpêtre	3	Tournure d'acier	4
Acide nitrique	6	Phosphore	4
Carbone	4	Soufre	2
Gomme	4	Sucre	6
Plomb-rouge	40		

Poudres Ehrhardt (**1865**)

	Mine	Guerre	Obus
Chlorate de potasse	1 1/2	1	2
Nitrate de potasse	1 1/2	1	—
Cachou	1	1	1
Charbon de terre	2	—	—

Papier-poudre Melland (**1865**)

Papier non collé plongé dans une solution bouillante des matières suivantes et roulé sous forme de cartouches :

Chlorate de potasse	9 parties	Charbon de bois	3,25 parties
Nitrate de potasse	4,5 »	Amidon	1/21 »
Prussiate jaune	3,25 »	Chromate de potasse	1/16 »

Poudre Sharp et Smith (**1866**)

Mélange renfermant du chlorate de potasse, du salpêtre, du ferrocyanure de potassium, de la potasse et du soufre.

Poudre Pertuiset (**1867**)

Chlorate de potasse	63,49	Poudre de chasse	4,14
Soufre	31,74	Charbon animal	0,63

Poudres Designolle et Casthelaz (**1867**)

	1	2
Picrate de potasse	55	35
Chlorate de potasse	47	47
Prussiate jaune	—	18

Poudres Hafenegger (**1868**)

	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	
Chlorate de potasse	9 à 6	2	4	4	1	11	1	parties
Soufre	1/4 à 1	—	1 (ou sucre)	1/4	—	1/4	—	»
Charbon de bois	1/4 à 4	—	1/4	1/2	—	1/4	1	»
Ferrocyanure de potassium	—	1	1	—	—	—	—	»
Sucre	—	1	1 (ou soufre)	4	1	—	—	»

On emploie ces poudres avec un liquide spontanément inflammable, tel que 1 ou 2 parties de phosphore dissoutes dans 2 parties de sulfure de carbone, dont on imprègne la composition explosive.

Il a été proposé en outre un mélange de chlorate de potasse et de ce liquide inflammable.

Poudres Giedyuim (**1868**)

Poudre composée de chlorate de potasse, de soufre et de silex.

Poudres Hochstätter (**1869**)

Mélanges de chlorates de potasse ou de plomb avec du nitrate de potasse ou de soude, du charbon, du soufre ou un sulfure métallique. On malaxe le tout avec de l'eau et on en imprègne du papier ou des matières végétales de façon à les rendre explosibles.

Poudres Oliver (**1869**)

Olivier a proposé de remplacer dans la poudre noire le charbon par de la tourbe et le soufre par du chlorate de potasse mélangé à de la cire d'abeilles, du suif ou de la résine.

Poudre Horsley (**1869**)

Chlorate de potasse	75
Noix de galle	25

Cette poudre est grénée par passage à l'état humide dans un tamis.

Poudres Fontaine (**1869**)

Se composent de chlorate de potasse et de picrate de potasse. Elles étaient destinées au chargement des torpilles et des projectiles creux et ont occasionné une terrible explosion à Paris, en 1869.

Poudre Fontana, Barelly et de Choisy (**1869**)

Poudre de guerre, de chasse et de mines, dite « poudre marron », formée par la combinaison des deux mélanges suivants :

a) Chlorate de potasse	540
Minium	142
b) Prussiate de potasse	145
Sucre en pain	70
Sucre gras	30
b) Charbon	45
Lycopodium	6
Permanganate de potasse	30
Carbure d'hydrogène	10
Gomme en poudre	5

Poudres Nisser (**1870**)

Ferrocyanure de potassium	1,5 %
Bichromate de potasse	2,0 »
Perchlorate ou chlorate de potasse	10,5 »
Nitrates de potasse ou de soude	44,5 »
Matière végétale	6,5 %
Charbons minéral et végétal	19,5 »
Soufre	15,5 »

Chlorate de potasse	55 à 60 parties
Bitartrate de potasse	45 à 55 »
Prussiate jaune	?
Charbon	?

Nisser a proposé également un explosif formé par 2 parties séparément inexplosibles et constituées comme suit :

A. — Nitrate de potasse ou de soude
Chlorate ou perchlorate de potasse

B. — Sucre raffiné
Soufre sublimé
Matière végétale ou charbon

Poudre Roger (**1870**)

Chlorate dé potasse	38,4 %
Écorce de cascarilla	15,3 »
Corundum	23,2 %
Solution de caoutchouc	23,1 »

Pour effectuer le mélange, on plonge les matériaux dans le sulfure de carbone ou dans la benzine, qui sont ensuite évaporés.

Poudre Flerlet (**1870**)

Chlorate de potaosse	40
Sucre	40
Soufre	20

Le tout pulvérisé et additionné de charbon de bois pulvérisé.

Poudre Fenton (**1873**)

Chlorate de potasse	4 parties
Sucre	1 à 2
Prussiate jaune	1 à 2

Le mélange est amené à la consistance d'une pâte ferme par humidification avec de l'eau de chaux, del'eau gommée ou de l'eau pure. On le dessèche et on le découpe en grains de dimensions déterminées.

Vigorite (**1875**)

Chlorate de potasse	20
Nitrate de potasse	20
Cellulosa (1)	10
Farine de pois	10
Sciure de bois	10
Nitroline (2)	30

Cet explosif détone à l'aide d'une charge initiale de poudre noire.

(1) Farine de pois nitrée.
(2) Mélange d'huile stéarique et de sirop nitrifiés.

Explosif Wahlemberg (**1876**)

Mono, bi ou trinitrobenzine additionnée de chlorate de potasse et d'azotates alcalins ou d'azotate d'ammoniaque, ce dernier de préférence, traités par la paraffine afin d'obvier à leur déliquescence.

Nitrolkrut (**1876**)

Nitroglycérine ou hydrocarbure nitré	5 à 40 °/₀
Nitrate de soude ou de potasse	25 à 75 »
Chlorate de potasse	5 à 50 »

Poudre Dapremont (**1877**)

Chlorate de potasse	48,5
Sciure préparée par immersion dans l'urine	10
Sucre	41,5

Poudres Noble (**1880**)

Ces poudres ont été présentées en 1880, à l'examen de la Commission des substances explosives. Elles offraient les compositions suivantes :

	1	2	3	4	5	6	7	
Chlorate de potasse	100	100	100	100	100	100	100	100
Sucre	20	22	24	20	20	20	10	15
Ferrocyanure de potassium	16	18	22	8	—	8	16	16
Amidon	1	—	—	2	2	2	2	1
Camphre	2	—	—	2	2	2	2	1
Soufre	—	—	—	8	—	—	—	—
Benzoïne	—	—	—	—	16	8	—	—
Salpêtre	—	—	—	—	—	—	50	50
Charbon	—	—	—	—	—	—	10	5

Poudres Patisson (**1880**)

Mélanges d'explosifs chloratés divers avec de la farine ou du son ajoutés en vue de diminuer leur sensibilité.

Poudre Tschirner (**1880**)

Acide picrique	57 °/₀
Chlorate de potasse	43 »

agglomérés avec 5 °/₀ de résine pulvérisée.

Le mélange ainsi obtenu est arrosé avec de la benzine ou du pétrole, et transformé en masse plastique que l'on moule et dont on évapore le dissolvant.

Poudre Sanlaville et Lalligant (**1880**)

Dans une dissolution concentrée et bouillante d'un chlorate alcalin, on ajoute de la cellulose en excès pour absorber tout le liquide. On brasse et on fait sécher.

Asphaline (**1881**)

Nº 1	Chlorate de potasse	54 °/₀
	Nitrate et sulfate de potasse	4 »
	Son	42 »

facultativement, on peut ajouter de la paraffine, de l'huile de paraffine, du savon, etc.

L'asphaline nº 2 contenait jusqu'à 25 °/₀ de salpêtre.

Ces poudres étaient colorées en violet par de la fuchsine.

Une variété d'asphaline, « l'Etnite », renferme 8 °/₀ de sulfure d'antimoine.

Pyronome (**1881**)

Salpêtre	65,7 °/₀	Chlorate de potasse	4,8 °/₀
Soufre	8,5 »	Farine de seigle	3,8 »
Charbon	9,5 »	Chromate de potasse	traces
Antimoine	7,7 »		

On fait bouillir le tout ensemble, puis la pâte obtenue est desséchée et pulvérisée.

Rack-à-rock (**1881**)

Explosif Sprengel constitué par deux composants séparément inexplosifs, et représentés : 1° par un liquide combustible : huile lourde dérivée du goudron de houille, mélangée de son volume de sulfure de carbone tenant en dissolution ou non 3 °/₀ de soufre ou nitrobenzol en combinaison ou non avec de l'acide picrique ;

2° Par un comburant, le chlorate de potasse enfermé dans des sachets de forme convenable. Les cartouches de chlorate sont suspendues au fléau d'une balance et plongées dans le liquide combustible. On les retire quand la quantité voulue du liquide a été absorbée.

Les proportions indiquées sont : 3 à 4 parties de chlorate pour 1 partie du liquide combustible.

Poudre Bayon (**1881**)

Poudre obtenue en versant sur du gros son un mélange formé d'une dissolution de chlorate de potasse et de gomme arabique dans l'eau.

Explosif Rendrock powder-Cy (**1881**)

Chlorate de potasse	4 1/6
Nitrobenzine	1

Bengaline (**1882**)

Chlorate de potasse	60 %
Son	40

Le son est trempé dans une dissolution de chlorate de potasse. La poudre s'emploie sous forme de cartouches comprimées.

Poudre Siemens (**1882**)

Mélange de chlorate de potasse, de salpêtre et d'un hydrocarbure solide, tel que la paraffine, la poix, le caoutchouc.

Le tout est humecté par un hydrocarbure volatil et moulé en tablettes. Le dissolvant est évaporé et les tablettes sont granulées.

Poudre Hannan (**1882**)

Chlorate de potasse	70	Charbon de bois	17
Nitrate de potasse	35	Paraffine	7
Prussiate de potasse	17		

Poudres Baron et Cauvet (**1882**)

	1	**2**
Chlorate de potasse	50	50
Prussiate de potasse	50	25
Sucre	»	25

Poudre Michalowski (**1882**)

Chlorate de potasse	50
Matière organique (non azotée)	45
Bioxyde de manganèse	5

Papier explosif Pétry (**1882**)

Produit obtenu en enduisant du papier buvard d'une pâte formée de :

Chlorate de potasse	70	Prussiate jaune de potasse	17
Nitrate de potasse	35	Eau	1 500
Charbon	17		

Amidon pour former empois. Le papier sec est moulé sous forme de cartouches.

Poudre Chauvet (**1882**)

Chlorate de potasse	95,2	90
Prussiate jaune de potasse	4,8	5
Sucre raffiné	—	5

Poudre De Castro (**1883**)

Mélange de son ou d'une cellulose quelconque avec du sulfure d'antimoine et addition d'une solution très concentrée de chlorate de potasse. Le composé est aggloméré.

Poudre à double effet de Turpin (**1883**)

Chlorate de potasse	10	Brai sec	2,5
Azotate de plomb	5	Brai gras	2,5
Azotate de potasse	5		

Poudre Castro (**1884**)

Chlorate de potasse	50
Son	43,75
Sulfure d'antimoine	6,25

Kinétite (**1884**)

Nitrobenzine	16 à 21 %	Nitrocellulose	0,75 à 1 %
Chlorate de potasse	75 à 82,5 »	Sulfure d'antimoine	1,00 à 3 »

Le nitrobenzol est gélatinisé par du coton collodion, mélangé à du chlorate de potasse et à du sulfure d'antimoine précipité.

Cet explosif, très peu sensible à l'action de la chaleur, est, au contraire, très sensible à la friction accompagnée de percussion. Il peut s'enflammer par le choc de bois sur bois. Sa stabilité laisse aussi à désirer.

Poudres Pellier (**1884**)

Soumise en 1884 à la Commission des substances explosives :

Chlorate de potasse	67,11 °/₀	Sciure de bois fine	6,04 °/₀
Salpêtre	8,39 »	Extrait de bois de campêche	10,07 »
Soufre	8,39 »		

analogue à la poudre Kellow et Short.

Les deux compositions suivantes avaient été examinées par la Commission en 1882 :

	Pour mine	Pour pièces à feu		Pour mine	Pour pièces à feu
Chlorate de potasse	44 à 47 °/₀	40	Sucre	—	10
Ferrocyanure	38 à 36 »	15	Charbon	—	5
Fleur de soufre	18 à 17 »	10	Salpêtre	—	15

Ces compositions furent jugées trop sensibles.

Explosif Fallenstein (**1884**)

On malaxe les chlorates et le nitrate de potasse avec une masse gélatineuse obtenue par la dissolution de nitrocellulose dans la nitrobenzine ou dans un corps isomère. On ajoute ou non 3 °/₀ de sulfure d'antimoine.

Poudre Castan (**1884**)

Chlorate de potasse	20 °/₀	Soufre	20 °/₀
Nitrate de potasse	48 »	Sciure de bois	12 »

Poudre Le Maréchal (**1885**)

Chlorate de potasse	84 °/₀
Acide stéarique	16 »

Les chlorates de potasse, de soude ou d'ammoniaque ? sont mélangés avec de l'acide stéarique fondu. Le produit refroidi est granulé.

Poudre Von Wendland (**1886**)

On sature la dinitrocellulose par du chlorate de potasse. Le produit obtenu est soumis à l'action d'un solvant et réduit en feuilles, dont on fait des cartouches.

Papier-poudre Peley (**1886**)

Chlorate de potasse	67 °/₀	Charbon de bois	17 °/₀
Prussiate jaune de potasse	17 »	Amidon	10 »
Sel raffiné	35 »		

Le tout mélangé avec 10 fois son poids d'eau. Le papier desséché est enroulé en forme de cartouches.

Victorite (**1887**)

Chlorate de potasse	39,00 °/₀	Nitrate de potasse, de soude ou de baryte	4,89 °/₀
Acide picrique	53,67 »	Charbon	2,44 »

On ajoute une petite quantité d'huile d'olive ou autre. Cette poudre qui a beaucoup d'analogie avec la poudre Tschirner a été refusée en Angleterre.

Poudre Verte (**1887**)

Chlorate de potasse	66,67 °/₀
Acide picrique	19,03 »
Prussiate jaune de potasse	14,30 »

Chaque substance est finement pulvérisée et le mélange se fait dans des tonnes en bois munies de gobilles également en bois.

Poudre Hart (**1888**)

Explosif formé de chlorate de potasse granulé, imprégné d'une solution de sucre ou d'un liquide hydrocarboné.

Romite (**1888**)

Nitrate d'ammoniaque	48,80 °/₀
Chlorate de potasse	38,30 »
Naphtaline et paraffine	12,26 »

Cet explosif fut rejeté comme très instable.

Explosif Justice (**1888**)

Mélange de chlorate de potasse et de nitrate pétri avec de la paraffine ou de la naphtaline:

Poudre Turpin (**1888**)

Chlorate de potasse	70 %	Coaltar	10 %
Charbon	10 »	Acide borique	100 »
Binitrobenzine	10 »		

L'acide borique, se dissociant à haute température, était ajouté en vue d'étouffer partiellement la flamme.

Duplexite (**1888**) (Turpin)

Chlorate de potasse ou de baryte	70 %	Binitrobenzine	10 %
Charbon	10 »	Coaltar	10 »

Poudres à double effet, détonant soit à la mèche, soit au détonateur.

Catactines (**1888**)

Picrate de mononitronaphtaline	27,5 %
Nitrate de soude	45,6 »
Chlorate de potasse	26,9 »

Cycène (**1889**)

Chlorate de potasse	66,66 %
Poussier de charbon	25,00 »
Résine ou soufre	8,34 »

Cette poudre, trop sensible au choc et à la friction après magasinage, a été modifiée comme suit :

Chlorate de potasse	16,66 %	Sucre de canne	38,89 %
Salpêtre	38,89 »	Huile de paraffine ou poussier de houille	5,56 »

Poudre Wenghöffer (**1889**)

Chlorate de potasse additionné d'aluminium ou de magnésium finement divisés ou de composés organiques de ces métaux.

Silésite (**1889**)

Chlorate de potasse	60 %
Sucre	30 »
Sulfure d'antimoine	10 »

Poudre extrêmement sensible.

Diripsite (**1889**)

Explosif chloraté très sensible au choc, et qui a été rejeté pour cette raison. L'inventeur a gardé le secret de sa composition.

Explosif Domergue (**1889**)

Mélange grossier de chlorate de potasse et de soufre.

Poudres Vril (**1889**)

	1	2
Chlorate de potasse	50,0	48,0
Ferrocyanure de potassium	4,5	9,1
Nitrate de potasse	25,0	24,3
Charbon de saule	12,5	11,6
Paraffine	6,0	6,5
Oxyde de fer	2,0	0,5

Poudres Landauer (**1891**)

	1	2	3
Chlorate de potasse	5 à 10	5 à 10	5 à 10
Soufre	1/2	—	—
Binitronaphtaline	5	—	—
Goudron	5	10	—
Nitrocellulose	—	20	—
Huile de coco	—	10	—
Nitroglycérine	—	—	10
Goudron de bois	—	—	25

Poudre de la « Colombia Powder Manufacturing Company » (**1891**)

Chlorate de potasse	82,54 %
Soufre	8,73 »
Paraffine	8,73 »

Schnébelite (**1891**)

Chlorate de potasse	78,13 %
Moëlle de sureau	2,34 »
Amidon	19,53 »

Les matières sont cuites dans 1 litre d'eau ; on obtient une pâte homogène. Après dessiccation et réduction en fragments ou pulvérise le produit obtenu.

Cette poudre de guerre et de chasse ne fut pas admise par les autorités anglaises, en raison de sa trop grande sensibilité.

Dynamoïte (**1891**)

	1	2
Chlorate de potasse	20 à 40	60 à 30
Nitrate d'ammoniaque	40 à 10	—
Résidus de malt	40 à 70	40 à 70

Poudres Von Brauk (**1892**) (poudres de mine et de chasse)

Chlorate de potasse	86,96 %
Résine	13,04 »

(Armes de guerre)

Chlorate de potasse	59,52 %
Bichromate de potasse	34,53 »
Cire de Carnauba	5,95 »

Randites (**1892**)

	1	2	3
Chlorate de potasse	80	42,5	51
Nitrobenzine	20	15,0	15
Bioxyde de manganèse	—	42,5	—
Substance inerte	—	—	34

Britainite (**1893**)

Chlorate de potasse	72,0
Nitrate d'ammoniaque	20,7
Naphtaline	7,3

Poudre Schindler (**1893**)

Chlorate de potasse	60
Poussier d'anthracite	25
Sucre	15

Poudres Gerresdorfer et Bah (**1893**)

Ces inventeurs proposaient d'employer le chlorate de soude en le mélangeant avec une solution de résine additionnée au préalable d'un siccatif tel que le bioxyde de manganèse, le minium, etc.

Poudre Liardet (**1893**)

Mélange de chlorate de potasse, de salpêtre, d'acide picrique et de sciure de bois qui, sous le nom de « poudre acmé », donnna lieu, tant en Australie qu'en Amérique, à plusieurs explosions désastreuses.

Poudre Schuler (**1893**)

Chlorate de potasse	60
Sucre	15
Anthracite	25

Le sucre peut être supprimé.

Thorite (**1895**)

Explosif composé de chlorate de potasse et de sucre mélangés dans des proportions variables.

Graphitite (**1896**)

	1	2
Chlorate de potasse	80	80
Charbon de bois, coke ou tourbe calcinée	12,0 à 14,0	19
Goudron	5,5 à 7,5	—
Carbonate de chaux ou de magnésie	0,5 à 1,1	1

Poudre Hawkins (**1896**)

Chlorate de potasse	32	Farine de bois ou noir de fumée	1 à 2
Sucre	16	Bichromate de potasse	1 à 4

Explosif de sûreté Nobel (**1896**)

Chlorate de potasse	60
Bicarbonate de soude	50
Dextrine	40

Sodalite (**1897**)

Chlorate de potasse	55 à 58	Sucre ou matière sucrée ou cellulose	8 à 10
Carbonate de soude	35 à 30	Chlorure de sodium	2

Poudre Nightingale et Pearson (**1897**)

Chlorate de potasse	55 à 60	Sucre	6 à 10
Carbonate de soude	25 à 29	Paraffine	5 à 20

On peut remplacer le sucre par de la pomme de terre crue ou cuite, du papier, etc. L'addition de paraffine a pour objet de rendre la poudre moins sensible au choc.

Explosifs Street ou Cheddites (**1897**). *Types actuels fabriqués par l'État français*

	2	3	4
Chlorate de potasse	79	80	80
Huile de ricin	5	5	8
Mononitronaphtaline	1	13	12
Binitrotoluène	15	2	—

Poudre Singleton (**1898**)

Poudre de chasse renfermant du chlorate de potasse, du sucre, de la sciure de bois et de la paraffine.

Poudre Slack (**1898**)

Poudre renfermant du chlorate de potasse, de la paraffine et du charbon de bois.

Explosif Delhorbe (**1898**)

Chlorate de potasse dissous dans l'eau bouillante	50

ajouter ensuite :

Farine, sciure ou fécule	5
Paraffine	1
Noir de fumée	1

Explosifs Street **1898**)

Chlorate de potasse		80	80	80	80	80	80	80	80
Soufre en solution dans :	l'huile de lin	8	6	8	10	—	—	—	—
	la vaseline	—	—	—	—	10	—	—	—
	la nitrobenzine	—	—	—	—	—	10	10	—
	la nitronaphtaline	—	—	—	—	—	10	—	—
	l'acide oléique	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfure d'allyle		—	—	2	—	—	—	—	—
Sulfo-oléate d'ammoniaque		—	—	—	—	—	—	—	10
Nitronaphtaline		12	12	—	—	—	—	—	10
Acide picrique		—	2	—	—	—	—	—	—
Amidon ou cellulose		—	—	10	10	10	—	10	—

Pyrodialytes (**1898**)

	Extra-forte	Forte n° 1
Chlorate de potasse	88	80
Charbon végétal	5	6
Goudron de gaz	10	18
Bicarbonate d'ammoniaque ou de soude	2 à 3	3 à 4

	Lente n° 2	Lente n° 3
Chlorate de potassse	40	40
Charbon végétal	5	5
Azotate de sodium	40	40
Goudron	20	20
Bicarbonate d'ammoniaque ou de sodium	4 à 5	4

Pyrodialites sans flammes

Acéto-chlorate double de calcium et de potassium	35
Chlorate de potasse	45
Charbon végétal	5
Chloro-bichromate double de potassium et d'ammoniaque	35
Azotate de potassium, de sodium ou d'ammonium	10
Chlorate de potasse	15
Chlorate de potasse	65
Charbon végétal	3
Goudron	12

Goudron de gaz	18
Bicarbonate d'ammoniaque ou de sodium ou quadroxalate d'ammoniaque	15
Baryte hydratée à $10 H^2O$ ou bicarbonate ou oxalate quelconque	15
Charbon végétal	5
Goudron	18
Bicarbonate d'ammoniaque ou quadroxalate d'ammoniaque	25

Dynalite (**1898**)

Poudre chloratée, refusée par les autorités anglaises pour son instabilité.

Poudres Roos et Cairney (**1899**)

	1	2
Chlorate de potasse	87	75
Bioxyde de manganèse	—	6
Paraffine	—	9
Cire	7	—
Charbon de bois	3	6
Vaseline	3	4

Le charbon de bois, le chlorate de potasse et le bioxyde de manganèse sont mélangés. On ajoute alors la cire ou la paraffine et on chauffe. La vaseline est versée sur le tout et on malaxe.

Greffite (**1899**)

Poudre chloratée, autorisée en Angleterre.

Eruptérite (**1899**)

Poudre chloratée, admise en Angleterre.

Explosifs Ch. Girard (**1900**)

Fabrication et applications de mélanges renfermant un picrate alcalin préparé au sein d'une huile, au moment de son addition aux autres composants de l'explosif.

	1	2
Chlorate de potasse	80	80
Picrate de potasse	2	4
Huile de ricin	6	10
Charbon de bois	—	6
Nitronaphtaline	12	—

Explosifs Ch. Girard (**1900**)

Addition à certains composés d'huile solidifiée, que l'on incorpore à 80°, de façon à obtenir les explosifs suivants :

	1	2	3
Chlorate de potasse	80	80	80
Huile solidifiée	20	14	16
Nitronaphtaline	—	1	—
Azobenzol	—	—	4
Picrate de potasse	—	—	2

Prométhée (**1900**)

Explosif du type Sprengel constitué par une cartouche comprimée renfermant du chlorate de potasse, de l'oxyde de fer et du bioxyde de manganèse, en proportion inférieure à la moitié du chlorate, cartouche qui est plongée pendant 15 minutes, au moment de s'en servir, dans un mélange dit « huile volcanique », contenant un dérivé nitré aromatique, de l'essence de térébenthine et du naphte.

Dans d'autres compositions, le chlorate de potasse peut être mélangé à du ciment de Portland ou de l'oxyde de cuivre. Le liquide combustible peut se composer d'un mélange d'alcool méthylique, de nitrobenzine et de sulfure de carbone.

Les proportions de chaque composant sont :

Mélange solide	87 %
» liquide	13 »

Voici quelques dosages fournis aux consommateurs :

Comburant :	*a*	*b*	*c*
Chlorate de potasse	95	90	80
Bioxyde de manganèse	5	10	20

Combustible :	**1**	**2**
Nitrobenzine	50	60
Essence de térébenthine	20	15
Naphte	30	25

L'explosif type O, n° 3, comprend donc 6 formules, désignées par :

a	1,	*b*	1,	*c*	1
a	2,	*b*	2,	*c*	2

Poudre Slyre (**1900**)

Poudre composée de chlorate de potasse, de ferrocyanure, de potassium, de farine et de sciure de bois.

Explosifs J. Bonnet (**1900**)

Explosifs peu sensibles à la chaleur, obtenus en faisant dissoudre des composés nitrés ou azoïques dans des acides gras libres ou dans des mélanges d'acides gras et de corps gras et ajoutant à la dissolution des chlorates ou des perchlorates.

Explosifs Fielder (**1901**)

Explosifs du type Sprengel, comprenant une substance combustible liquide et une substance pulvérulente comburante, inexplosibles séparément.

Composition du liquide :

Mononitrobenzine	80	Essence de térébenthine	20

Composition du solide :

Chlorate de potasse	70	Permanganate de potasse	30

L'explosif, connu sous le nom de « Donar », s'obtient en associant 80 % du solide à 20 % du liquide. Ces proportions peuvent être modifiées suivant les besoins.

Poudre de la « Rendrock powder Cy » (**1901**)

Chlorate de potasse	58
Poussier de marbre	25
Nitrobenzol	17

Explosif Kirsanow (**1901**)

Chlorate de potasse	60	Résine élemi, sandaraque ou ferrocyanure de potassium	5
Picrate alcalin	30	Solution de celloïdine dans l'éther et l'alcool	5

Explosif Kirsanoff (**1901**)

Explosif du type Sprengel, constitué par :

1° Un mélange de 70 % de chlorate de potasse et 20 % de bioxyde de manganèse ;

2° Un mélange de 90 % d'essence de térébenthine et 10 % de phénol.

Explosifs J. Bonnet (**1902**)

On dissout, dans un acide gras, un dérivé de l'acide picrique et on ajoute ensuite une substance combustible, du chlorate de potasse, par exemple.

Explosifs Quinby, Sharps et Gréger (**1902**)

Chlorate de potasse	8 parties	Maltha (produit obtenu dans la distillation du naphte brut de provenance américaine)	10 parties
Soufre	10 »		
Charbon	3 »		

Explosif Arnold (**1902**)

Mélange de chlorate de potasse, prussiate de potasse, salpêtre, soufre et tanin. Le tanin est d'abord dissous dans l'alcool. Après évaporation de ce dernier, le tanin se dépose à la surface des substances insolubles.

Poudre Schnebelin-Boileau (**1902**)

Chlorate de potasse .... 1 kilogramme

qui est dissous dans 1 litre et demi d'eau bouillante. On ajoute à la solution 250 grammes d'amidon délayé dans un demi-litre d'eau, puis 250 grammes de paraffine. La masse est desséchée sur des plaques de tôle émaillée et découpée.

Poudre Spore (**1903**)

On mélange du chlorate de potasse à de la cellulose et à du blanc d'œuf.

Explosif Spore (**1903**)

Des matières cellulosiques sont mélangées à du chlorate de potasse et à un liant formé de térébenthine nitrée.

Explosif Steele (**1903**)

Mélange de deux substances capables de réagir chimiquement avec une grande violence, l'une soluble dans l'eau est recouverte d'une couche de la deuxième substance dissoute dans un dissolvant volatil. Par exemple, du chlorate de potasse recouvert d'une couche d'acide nitrophtalique.

Explosif Vergé (**1903**)

Chlorate de potassse	61,0	Sucre	27,4
Chromate de potasse	6,1	Cire jaune	5,5

Poudre Chakoor (**1903**)

Chlorate de potasse	1 000
Sucre	450
Cire	15

Explosif Talbot (**1903**)

Chlorate de potasse	56	Terre d'ombre brûlée	8
Camphre	4	Bioxyde de manganèse	4
Huile de ricin	6	Bichromate de potasse	12

Poudre sans fumée Brown et Moore (**1903**)

Chlorate de potasse dont les grains sont recouverts d'un mélange d'huile de lin et d'amidon.

Poudre sans fumée Simpson (**1904**)

On forme une pâte avec :

Chlorate de potasse	37
Prussiate de potasse	25
Eau	quant. suffisante

à laquelle on ajoute :

Soufre	8 en suspension dans l'éther
Acide tannique	30 en pâte dans l'alcool

Le mélange du tout rendu intime est divisé comme il convient et desséché.

Sébomites (**1904**)

	1	2
Chlorate de potasse	94	80
Axonge	6	—
Suif	—	4
Binitrobenzine	—	16

Explosif de la « Rendrock powder Cy » (**1904**)

Chlorate de potasse	80	Asphalte	1
Résine	18	Filre de bois nitrée	1

Explosif Steele (**1904**)

Mélange de : Chlorate de potasse, résine nitrée, farine et aluminium.

Explosif Evangelidi (**1904**)

Chlorate de potasse	780	Charbon de bois ou parties égales de charbon de bois et de tanin	65
Prussiate de potasse	375	Glycérine	60

Explosif Smith (**1905**)

Dissoudre à chaud dans de l'eau, du sucre et du salpêtre, puis ajouter du chlorate de potasse et de la houille. On sèche et on granule.

Explosif Lheure (**1905**)

Additionner les chlorates entrant dans la composition des poudres chloratées de 10 à 12 % de paraffine, afin de rendre ces explosifs moins sensibles aux chocs.

Poudre sans fumée Peck (**1905**)

Chlorate de potasse	4	Magnésie	1
Arotate de potasse	4	Eau	6
Sucre	14		

Explosif Stanley (**1905**)

Mélange de chlorate de potasse, de soufre, de farine de maïs, de glycérine et d'alcool.

Explosif de sûreté Grobert (**1905**)

Préparer un encaustique avec :

Benzène	1	ou	Essence de térébenthine	2	ou	Pétrole	1
Suif	2	»	Suif	3	»	Suif	2

fondre cette encaustique à 50° et en ajouter 8 à 10 parties pour 100 de chlorate.

Poudre Mathews (**1905**)

Chlorate de potasse	3 parties
Sucre en grains	2 »

Le mélange est humecté avec 1 partie de gazoline, 1 partie d'essence, 1 partie d'alcool et 2 parties d'eau.

Explosif Golovine (**1905**)

Chlorate de potasse	39	Coke ou charbon de bois	2
Borate de potasse	18	Glycérine ou pétrole	2
Chlorure d'ammonium	2		

Explosifs Thomas (**1905**)

Incorporation des chlorates et des perchlorates aux dérivés nitrés solides du toluène préalablement fondus, additionnés ou non de nitrocellulose ou de nitroglycérine.

Explosif Démétriade, Jonesen et William (**1905**)

Explosif type Sprengel, constitué par du chlorate de potasse pulvérisé, mélangé avec de la cellulose divisée, le tout placé dans des sacs en toile de lin et imprégné avec une solution d'acide picrique dans le nitrobenzol. L'explosif a alors la composition suivante :

Chlorate de potasse	65	Acide picrique	10,4
Nitrobenzol	26	Cellulose	6

Explosifs Ch. Girard (**1905**)

Dans ces explosifs, la présence d'une huile ayant pour but de dissoudre certains dérivés nitrés à une température inférieure à 100°, et de permettre ainsi l'incorporation des chlorates n'est pas nécessaire pour la raison qu'il a été constaté que l'association des dérivés nitrés ou azoïques entre eux, dans la proportion de leurs poids moléculaires, donne naissance à de véritables combinaisons dont le point de fusion est non seulement inférieur aux points de fusion des composants, mais subit un abaissement maximum [1].

En choisissant judicieusement, et d'après le tableau ci-dessous, des combinaisons appropriées, on peut incorporer des chlorates ou des perchlorates à la masse fondue sans le secours d'aucun adjuvant. Les explosifs ainsi obtenus sont d'une stabilité et d'une résistance au choc remarquables.

Composés	Poids moléculaires	Point de fusion	Composés	Poids moléculaires	Point de fusion	Point de fusion de la combinaison
Azobenzol	182	66°,5	+ Binitrobenzine.	168	85°	40°
			+ Binitrotoluène.	182	71°	34°,5
			+ Trinitrotoluène.	227	80°	51°
			+ Trinitrorésoscine.	245	175°	64°
			+ Nitronaphtaline.	173	61°	37°
			+ Diamidoazobenzol	212	117°	59°
			+ Trinitrophénol.	229	122°	61°
			+ Paranitraniline.	138	147°	66°
			+ Naphtylamine.	143	50°	46°
Nitronaphtaline	173	61°	+ Binitrotoluène.	182	71°	28°
Binitrotoluène	182	71°	+ Binitrobenzine.	168	85°	40°
Crésylol	108	31°	+ Phénol.	94	40°	7°
Naphtylamine	143	50°	+ Paratoluidine.	107	45°	13°
Paratoluidine	107	45°	+ Azoxybenzide	198	36°	13°,5
			+ Binitrobenzine.	168	85°	15°
Trinitrophénol	229	122°	+ Trinitrocrésol.	243	107°	70°
			+ Mononitrophénol.	139	45°	30°
			+ Binitrobenzine.	168	85°	56°
			+ Binitrotoluène.	182	71°	47°
			+ Paranitraniline.	138	147°	74°
			+ Nitronaphtaline.	173	61°	49°
			+ Binitronaphtaline	218	135°	80°

(1) Le même phénomène s'observe avec les nitrates métalliques.

Tout changement apporté à ces proportions fait remonter le point de fusion.
Par exemple :

Composés	Point de fusion	Composés	Point de fusion	Molécules	Poids en grammes	Point de fusion de la combinaison
				1 molécule.	168	40°
				1/2 »	84	47°
Binitrotoluène ; 1 molécule : 182 gr.	71°	+ Bintrobenzine.	85°	1/4 »	42	54°
				1/5 »	33,6	56°
				1/10 »	16,8	64°
				1 »	182	40°
				1/2 »	91	48°
Binitrobenzine ; 1 molécule : 168 gr.	85°	+ Bintrotoluène.	71°	1/4 »	45,5	54°
				1/5 »	36,4	55°
				1/10 »	18,2	59°
				1 »	243	70°
				1/2 »	121,5	78°
Trinitrophénol ; 1 molécule : 229 gr.	122°	+ Trinitrocrésol.	107°	1/4 »	60,7	86°
				1/5 »	48,6	101°
				1/10 »	24,3	108°
				1 »	229	70°
				1/2 »	114,5	80°
Trinitrocrésol ; 1 molécule : 243 gr.	107°	+ Trinitrophénol.	122°	1/4 »	57,2	89°
				1/5 »	45,8	98°
				1/10 »	22,9	101°

A l'aide de ces composés, qui jouent le rôle de combustibles, on peut former des explosifs puissants en les associant soit à des comburants convenables, comme les chlorates et les perchlorates, les nitrates, sans adjonctions d'hydrocarbures, ni d'huiles, soit à des éthers nitriques, ce qui permet dans le cas de la nitroglycérine, d'obtenir des dynamites dans lesquelles la nitroglycérine ne se congèle pas, même à très basse température.

Quelques-unes de ces combinaisons sont par elles-mêmes des explosifs remarquables, comme par exemple, les combinaisons d'acides picrique et trinitrocrésylique, dont le point de fusion est assez bas pour permettre de les couler dans les obus ou autres engins à la température du bain-marie.

Pour la fabrication des poudres chloratées, la seule qui nous intéresse ici, la combinaison est fondue au bain-marie dans un récipient approprié, et on y ajoute le chlorate en poudre fine, en triturant le mélange jusqu'à homogénéité complète. Le produit obtenu, très plastique à la température de l'opération, est passé au tamis où il se grène et forme, à la température normale, une poudre sèche qui peut être lissée.

Ces mélanges peuvent être additionnés ou non de combustibles divers, tels que : amidon, sucre, métaux divisés, etc., etc.

On peut aussi former un explosif du type Sprengel, en trempant des cartouches de chlorate moulées dans l'un des composés décrits ci-dessus, ou autre, préparé d'après le même principe, maintenu en fusion au bain-marie.

On obtient ainsi un explosif très homogène, n'exsudant pas jusqu'à la température définie par le point de fusion de la combinaison qui a concouru à son obtention.

Voici, à titre d'exemple, quelques compositions :

Chlorate de potasse	72
Azobinitrotoluène (point de fusion : 34°,5)	28
Chlorate de potasse	79
Azodiamidoazobenzol (point de fusion : 59°)	21
Chlorate de potasse	65
Picroazobenzol (point de fusion : 61°)	35
Chlorate de potasse	76
Azoparanitraniline (point de fusion : 66°)	24

Ces proportions peuvent être modifiées suivant la force à donner à l'explosif et les conditions de son emploi

Explosif Lasczinski (**1906**)

	1	2
Chlorate de potasse	90	—
Chlorate de soude	—	88
Pétrole lampant	10	12

Poudre sans fumée Himalaya (**1906**)

On mélange du chlorate de potasse avec 1/3 d'eau, on y ajoute de l'amidon délayé avec 1/3 d'eau, puis on additionne de bioxyde de manganèse. Le tout est chauffé à 80°, et on y incorpore une huile siccative. On presse et on sèche.

Explosif Kline (**1906**)

Chlorate de potasse	30	Acide oxalique	10
Mélasse	20	Essence de térébenthine	5
Glucose	28	Ecorce de chêne en poudre	1
Sucre de lait	7	Gomme laque dissoute dans l'alcool	2
Acide tannique	10		

Carlite (**1906**)

Chlorate de potasse	70	Trinitrotoluène	1
Paraffine	6	Limaille de fer	16
Mononitroluène	7		

Pierrite (**1907**)

Chlorate de potasse	79,70	Huile de ricin	5,70
Nitronaphtaline	10,12	Acide picrique	1,20

Steelite (**1907**)

Chlorate de potasse	71,43	Amidon nitré	2,81
Résine nitrée	25,25	Huile de ricin	0,51

Pour un certain nombre de compositions, nous n'avons pu trouver la date des brevets s'y rapportant. Nous les indiquons ci-après dans l'ordre alphabétique :

Explosif Bolton

Mélange de chlorate avec de la nitrobenzine ou avec un autre dissolvant tenant en dissolution un carbure : résine, mélasse, etc.

Le chlorate est contenu dans un sachet qui est plongé dans le liquide combustible.

C'est une variété de Rack à Rock.

Clarite

	1	2	3
Chlorate de potasse	50	40	57
Gomme Xanthorroa balsam	50	30	29
Bioxyde de manganèse	—	30	—
Camphre	—	—	14

Poudre Comète

Chlorate de potasse	66,6	Résine de pin	33,3

Poudre Cornet

Chlorate de potasse	75	Résine	25

Poudre Cotter

Parties égales de chlorate de potasse et de réalgar.

Poudre Fuchs

Composée d'un mélange de chlorate de potasse, d'écaille de tortue pulvérisée, de charbon de bois, de soufre et de salpêtre.

Poudre Goëtz

Chlorate de potasse	34,49	Charbon de bois en poudre	10.34
Glucose	34,49	Soufre	6,89
Picrate de plomb	10,34	Phosphore amorphe	3,45

Poudres Gomez

Mélanges de chlorate de potasse et de nitrate de potasse avec un sel de plomb ; nitrate, acétate et du nitrate de fer.

Explosif Gotham

Chlorate de potasse	20	Salpêtre	4
Nitroglycérine	66	Ecorce de chêne pulvérisé	10

Poudre Graham

Chlorate de potasse	51,77	Prussiate de potasse	20,71
Sucre blanc	25,89	Plomb rouge	1,62

Explosif Harvey

Chlorate de potasse	74,32
Sucre de canne	19.16
Noix de galle	6,52

L'explosion est déterminée par l'acide sulfurique, dont on détermine le contact avec le mélange.

Herculite

Explosif chloraté récent, autorisé en Angleterre, dont nous ne connaissons pas la composition.

Explosif Himley

Chlorate de potasse	45
Salpêtre	35
Goudron de houille	20

Le goudron est dissous dans l'éther de pétrole, qu'on évapore ensuite.

Howittite

Mélange de chlorate de potasse, d'acide picrique et de nitrate de soude.

La demande d'autorisation de cet explosif a été rejetée eu égard à sa sensibilité et à son instabilité.

Poudre Knaffl

Chlorate de potasse	46	Soufre	18
Nitrate de potasse	26	Ulmate d'ammoniaque	10

L'ulmate d'ammoniaque résulte de l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur la laine.

Poudre de Lovelace

Mélange de chlorate de potasse, d'acide picrique et de charbon de bois.

Poudre Monnier

Chlorate de potasse	71	Charbon de bois	6
Sucre	16	Goudron de houille	7

Le chlorate est dissous dans 250 parties d'eau. Le mélange rendu homogène est desséché.

Poudre Orientale

Mélange de tan, d'écorces, de sciure de bois ou d'une autre matière cellulosique imprégnée d'un comburant, du chlorate de potasse, par exemple.

Explosif Parone

Chlorate de potasse	2
Sulfure de carbone	1

Variété de Rack à Rock.

Pétrofacteur

Chlorate de potasse	67	Nitrobenzine	10
Nitrate de potasse	20	Sulfure d'antimoine	3

Se rapproche de la kinétite, mais ne renferme pas de nitrocellulose.

Explosif Pollard

Chlorate de potasse additionné de paraffine fondue, mélangée de soufre.

Explosif Reveley

Chlorate de potasse	48
Prussiate de potasse	29
Sucre raffiné	23

Variété de poudre blanche d'Augendre.

Poudre Reynolds

Chlorate de potasse	75
Sulfurea (CAz^2H^4S) provenant des résidus de la fabrication du gaz d'éclairage	25

Sédérolithe

Explosif contenant du chlorate de potasse, du sulfure d'antimoine et du soufre.

Séranine

Mélange de chlorate de potasse et de nitroglycérine.

Poudre Sleeper

Mélange de chlorate de potasse, de sucre et de charbon.

Silésia

Poudre chloratée récente renfermant au plus 75 % de chlorate de potasse avec de la résine pure ou nitrée et, dans certains cas, de la farine nitrée.

Storite

Chlorate de potasse	70
Bitume	30

Thunder powder

Mélange de miel et de glycérine nitrifiés auquel on ajoute du salpêtre, du chlorate de potasse, de la sciure de bois et de la craie préparée.

Explosif Ward et Grégory

Chlorate de potasse	97,40
Phosphore rouge	1,20
Coke	1,30

Ces matières sont mélangées à l'aide d'un dissolvant volatil. On ajoute de la paraffine et du suif.

Poudre Weber

Mélange de chlorate de potasse, de nitrocellulose ou nitrolignine et de charbon, qu'on amène à l'état de pâte avec de l'huile.

Poudre William

Chlorate de potasse	57,15
Prussiate de potasse	19,05
Amidon	7,14
Huile minérale brute	5,95
Noix de Galles	5,95
Bichromate de potasse	2,38
Charbon	2,38

Explosifs Zalinsky

On additionne le chlorate de potasse d'acide oxalique avant de l'incorporer aux autres éléments qui entrent dans la composition des explosifs.

La sécurité serait accrue.

Explosifs Perchloratés

Le perchlorate de potasse a parfois été employé en remplacement du chlorate, pour la raison qu'il est plus oxygéné et, croyait-on, plus stable.

On a reconnu depuis que sa stabilité était relative, et que, de toute façon, avec les procédés de fabrication actuels des poudres, les chlorates l'étaient suffisamment sans qu'il soit nécessaire ou intéressant de recourir à un sel de prix notablement plus élevé, présentant, en outre, certains inconvénients, notamment sa trop grande insensibilité qui nécessitait des amorces extrêmement puissantes pour amener sa détonation. L'emploi du perchlorate de potasse ne s'est pas généralisé.

Il n'en a pas été de même du perchlorate d'ammoniaque. Depuis que l'industrie électrochimique des chlorates a permis de le produire à bon marché, sa consommation tend à augmenter sans cesse.

Ce sel permet d'obtenir des explosifs extrêmement puissants égalant en force les meilleures dynamites-gomme.

Il est très stable, et ses compositions détonent complètement avec des amorces de 1 gramme et demi à 2 grammes, en dégageant des quantités notables d'acide chlorhydrique.

Pour terminer, nous citerons les compositions déjà nombreuses à base de perchlorates, ainsi que nos recherches sur ces explosifs.

Explosifs Nobel (**1888**)

Addition de perchlorate d'ammoniaque à certains mélanges combustibles ou explosifs pour obtenir la combustion totale. Les proportions indiquées correspondent à perchlorate d'ammoniaque 59, mélange combustible 41.

Caslonites (**1896**)

	1	2	3	4	5	6	7
Perchlorate d'ammoniaque	40-80	51-80	60-70	76-80	70	81	89
Paraffine	—	10-25	10-20	—	—	—	—
Naphtaline	5-8	20	—	—	—	—	—
Binitrobenzine	—	—	—	—	—	10	—
Charbon de bois	—	5-20	—	—	—	—	11
Sucre	—	—	—	16-32	—	—	—
Pétrole	—	—	10-20	—	—	—	—
Farine de bois	5-20	—	—	—	—	—	—
Vaseline	—	—	—	—	7-16	—	—
Résidu de distillation du pétrole	3-10	—	10 20	—	—	—	—

Explosifs Alvisi (**1898**)

Mélanges renfermant du perchlorate d'ammoniaque.

Aux oxydants quelconques : azotates, chlorates, etc., on substitue le perchlorate d'ammoniaque. On obtient ainsi :

1° *Les kratites.* — Résultant soit de l'addition, soit de la substitution de perchlorate d'ammoniaque dans des compositions d'amorces ;

2° *Les nitrokratites.* — Mélange de perchlorate d'ammoniaque avec : la nitroglycérine, les celluloses nitriques, les dynamites, les dynamites gomme et gélatine ;

3° *Les polykratites.* — Série d'explosifs obtenus en substituant le perchlorate d'ammoniaque aux divers oxydants employés jusqu'ici dans les mélanges connus. Comme cas particuliers, l'inventeur cite :

a) *Les mélianites.* — Mélanges de perchlorate, soufre et charbon ;

b) *Les crémonites.* — Mélange de perchlorate avec :

1° Des picrates ; 2° de l'acide picrique ; 3° des trinitrocrésylates ; 4° des trinitrocrésols ; 5° des mélanges des substances ci-dessus.

Explosifs Ch. Girard (**1899**)

	1	2	3	4	5	6
Perchlorate de potasse	75	80	80	75	45	80
Azotate de potasse	—	—	—	—	35	—
Picrate de potasse	4	3	4	5	5	—
Huile de ricin	7	6	10	9	6	—
Nitronaphtaline	14	11	—	—	9	—
Charbon de bois	—	—	6	—	—	—
Huile solidifiée	—	—	—	11	—	20

Explosifs Marin (**1899**)

Mélanges à base de perchlorate d'ammoniaque auxquels sont ajoutés des sels ammoniacaux et de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et de la naphtaline. Les nitrates alcalins ont pour but de supprimer l'acide chlorhydrique mis en liberté par la décomposition explosive :

Pyrodialytes (**1899**)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Perchlorate de potasse	80	60	—	—	—	—	—	—
» d'ammoniaque	—	—	85	75	60	50	40	30
Chlorate de potasse	—	—	—	—	15	—	40	20
Goudron	10	10	15	10	10	10	10	10
Trinitrocrésylate d'ammoniaque	10	—	—	—	—	—	—	10
Trinitrophénate d'ammoniaque	—	30	—	—	10	—	10	—
Trinitrobenzoate d'ammoniaque	—	—	—	15	—	—	—	—
Nitrate de guanidine	—	—	—	—	—	40	—	—
Permanganate d'ammonium	—	—	—	—	5	—	—	—

Poudres au cannel (**1900**)

Perchlorate d'ammoniaque	83,35	Boghead ou cannel	16,65

On malaxe les substances après les avoir humidifiées avec de l'eau gommée, on les comprime et on les granule.

On peut aussi employer des cylindres moulés, de diamètre convenable, percés d'un trou central pour le passage du détonateur. Cet explosif a été conservé près d'une année sans altération.

Librasite

Cet explosif perchloraté a été soumis, en 1900, à l'examen de l'Inspection Anglaise des explosifs.

Explosifs Yonck (**1903**)

	1	2	3	4	5
Perchlorate d'ammoniaque	51,2	37,40	47,7	53,24	48,4
Azotate de sodium	37,3	27,87	—	—	—
Naphtaline	11,5	—	—	—	—
Azotate d'ammonium	—	8,34	—	—	—
Trinitronaphtaline	—	27,99	—	14,46	17,8
Oxalate de sodium	—	—	27,3	—	—
Picrate d'ammonium	—	—	25,0	—	—
Oxalate d'ammonium	—	—	—	32,30	—
Oxalate de calcium	—	—	—	—	33,8

La yonckite n° 1 est classée officiellement en Belgique.

Permonite (**1906**)

Perchlorate de potasse	24,5	Chlorure de sodium	25
Nitrate d'ammoniaque	29,5	Farine de blé	4
Trinitrotoluène	7,0	Farine de bois	3
Nitroglycérine	6,0	Colle de gélatine	1

15,59 gr. équivalent en énergie à 10 grammes de dynamite n° 1 antigrisouteuse. 900 grammes représenteraient la limite de charge n'enflammant pas le grisou.

Nous avons dit précédemment que la puissance des explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque était de beaucoup supérieure à celle des explosifs chloratés et pouvait dépasser celle des dynamites gommes. Le tableau suivant résumera ces constatations :

Compositions		Densité de chargement	Pressions maxima en kilogr.
Chlorate de potasse.... Binitrotoluène........	79 19	0,2	1503 1440
Nitronaphtaline....... Huile de ricin........	1 5	0,3	2343 2347
Chlorate de potasse....	83	0,2	1394 1381
Azobinitrotoluène......	17	0,3	2148 2200
Chlorate de potasse.... Azobinitrotoluène.....	72 28	0,3	2138 2181

Compositions		Densité de chargement	Pressions maxima en kilogr.
Perchlorate de potasse .	65	0,2	2495 2490
Azobinitrotoluène	35	0,1	968 892
Perchlorate d'ammon... Nitronaphtaline....... Huile de ricin	80 12 8	0,2	2672 2621
Perchlorate d'ammon... Nitronaphtaline....... Acide picrique........ Huile de ricin........	80 12 2 6	0,2	2734 2878

Explosifs à base de Perchlorate d'ammoniaque

Aux formules déjà indiquées d'explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque, nous devons ajouter les suivantes qui constituent des « Cheddites » au perchlorate :

Type C. — Perchlorate d'amoniaque	50	Type C. — Dinitrotoluène	15
Nitrate de soude	30	Huile de ricin	5

Ce type peut s'employer pour tous travaux, mais il ne peut être, pour le travail en galerie, remplacé par le type B :

Perchlorate d'ammoniaque	82
Dinitrotoluène	13
Huile de ricin	5

qui a le défaut, tout en présentant une puissance beaucoup plus considérable, de dégager des quantités notables d'acide chlorhydrique au moment de l'explosion.

On sait que la décomposition explosive du perchlorate d'ammoniaque met en liberté du gaz chlorhydrique, et c'est la raison pour laquelle on ajoute à ces explosifs une proportion calculée d'un azotate alcalin destinée à absorber par le carbonate qu'il laisse libre l'acide chlorhydrique qui, sans sa présence, se dégagerait. Ce perfectionnement avait été indiqué pour la première fois dans un brevet belge, par Marin, en 1899.

Faisons observer à ce sujet que le choix de l'azotate à employer n'est pas indifférent et que c'est l'azotate de soude seul qui convient, malgré l'inconvénient de son hygrométricité, et cela pour en éviter une bien plus grande encore.

En effet, si on employait l'azotate de potasse, et étant donné que les explosifs, même en cartouches paraffinées, peuvent être atteints par l'humidité ambiante, il se produirait une double décomposition dans laquelle il se formerait du perchlorate de potasse et de l'azotate d'ammoniaque ; la cartouche tomberait en déliquescence.

Nous ajouterons que la puissance des explosifs au perchlorate d'ammoniaque, déjà si considérable en poudre libre, est susceptible d'être encore accrue en comprimant l'explosif sous des pressions qui peuvent atteindre une limite très élevée, sans pour cela qu'il cesse d'être influencé par les amorces au fulminate courantes.

La question de composition de l'explosif joue évidemment un rôle capital pour l'obtention de ce résultat ; elle est un facteur important de la puissance, et elle permet d'obtenir des explosifs appropriés à toutes exploitations, depuis les roches tendres jusqu'aux quartzs les plus durs.

Nous avons mis en évidence les modifications successives des explosifs chloratés et perchloratés pour arriver d'un produit extrêmement dangereux à préparer et à manipuler à d'autres n'offrant aucun danger d'emploi, tout en présentant plus de garanties de fabrication que la poudre noire et les dynamites et ayant approximativement la puissance de ces dernières.

Nous estimons que leur application, déjà si considérable dans les exploitations minières, ne fera que s'étendre et qu'elle trouvera en outre, d'ici peu, un nouveau débouché dans les usages militaires, sous forme de poudres de tir et de matières de charge des projectiles creux. Les résultats que nous avons obtenus dans l'emploi, comme comburant, du perchlorate d'ammoniaque nous autorisent à exprimer cette opinion.

ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES PLASTIQUES ARTIFICIELLES

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

(*Suite et fin*) (1)

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES MATIÈRES PLASTIQUES DÉRIVÉES DES ALBUMINOÏDES VÉGÉTAUX (2)

Parmi les matières albuminoïdes végétales, ayant reçu une sanction industrielle pratique, susceptible d'un développement considérable, nous devons citer *la maïsine*.

Les matières albuminoïdes des céréales ont été peu étudiées. Le gluten du froment a fait seulement l'objet d'études approfondies. *Ritthausen* a considéré ce gluten, comme un produit complexe formé de trois matières protéiques distinctes : *le glutenfibrine* ou *gluténine*, *la gliadine* et *la mucédine*. Ces matières se différencient les unes des autres, par leurs inégales solubilités dans l'alcool éthylique à diverses concentrations. *M. Fleurent* a tiré de ces faits un heureux parti, pour réaliser le dosage des proportions relatives de gluténine et de gliadine dans les diverses farines.

La Maïsine (3).

A l'aide d'épuisements méthodiques par l'alcool dilué, on peut, suivant Ritthausen, retirer du maïs, un mélange de matières albuminoïdes présentant un aspect analogue à celui des constituants du gluten de blé. Ces constituants jouissent cependant de propriétés chimiques les différenciant complètement des glutens de froment.

MM. Donard et Labbé ont cherché à réaliser une méthode permettant l'extraction des matières protéiques du maïs, non plus sous une forme visqueuse et gluante (plus ou moins facile à dessécher) ; mais sous un aspect physique convenable, et dans un état de pureté chimique absolu. Ces auteurs ont reconnu la solubilité à chaud dans l'alcool *iso-amylique*, d'une partie des matières protéiques du grain de maïs, et l'insolubilité absolue du gluten de blé.

Le maïs réduit en farine, est préalablement desséché et privé de son huile, par un épuisement à la benzine cristallisable. On soumet ensuite le résidu à l'épuisement à chaud, par son poids d'alcool amylique anhydre. Au bout de 8 heures, la solution amylique est précipitée par un excès (environ trois fois son volume), de benzine cristallisable. La matière albuminoïde, insoluble dans ce mélange, forme un précipité floconneux que l'on jette sur un filtre et qu'on lave à la benzine jusqu'à ce que les liquides de lavage ne contiennent plus d'alcool amylique. On sèche la matière, dans le vide sec, à basse température, ou on l'étend sur du papier è filtre. L'évaporation de la benzine laisse finalement une substance pulvérulente qu'on achève de sécher dans l'étuve à 100° C.

Si on extrait par le procédé Ritthausen, la masse impure des albuminoïdes du maïs, et qu'on traite celle-ci par l'alcool amylique, on la sépare en deux parties : l'une insoluble, l'autre soluble à chaud dans cet alcool. La dernière s'identifie complètement avec la matière extraite du maïs lui-même par le procédé décrit ci-dessus.

La matière obtenue par l'une et l'autre méthodes, désignée sous le nom de *maïsine*, n'a pas été rencontrée dans les autres céréales ou légumineuses (sauf en minime proportion dans le sorgho). Elle se présente sous l'aspect d'une poudre blanche extrêmement fine et légère, ayant la composition centésimale suivante :

C = 54,72 ; H = 7,63 ; Az = 15,90 ; S = 0,80 ; *Cendres* = 0,06.

Du poids du soufre, on adéduit pour la molécule, un poids minimum de 4000, qui correspondrait à une composition : $C^{184}H^{300}Az^{46}O^{51}S$. Cette formule exige les pourcentages suivants :

C = 54,80 ; H = 7,5 ; Az = 16,00 ; S = 0,8.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1908** (août et octobre) et **1909** (mars).

(2) A. Kowarski. — (*De medic. Woch.*, **1901**, XXVII, 442). — Sur la détermination des albumines végétales par un procédé biologique.

G. Mitchell. — (Br. français 350683, **1905**). — Procédé pour préparer les substances albuminoïdes végétales.

(3) E. Donard et H. Labbé. — (*C. R.*, 3 novembre **1902** et 27 juillet **1903**).

Propriétés. — *La maïsine* est insoluble dans l'eau froide ou chaude, ainsi que dans les diverses solutions salines. Par une longue ébullition avec l'eau, elle s'hydrolyse faiblement. (Cette eau donne, par évaporation, un léger résidu soluble).

La maïsine est soluble dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'acétone. Sa solubilité est beaucoup plus grande à chaud. Ses solutions dans ces divers solvants, précipitent par refroidissement. La maïsine précipite encore de ces solutions : par *l'éther hydraté ou absolu, la benzine, les hydrocarbures,* etc. ; dans un état d'hydratation qui la transforme en une matière gluante, se collant aux vases, et donnant par dessiccation, *une matière jaune translucide et cornée.* La maïsine est soluble, *en très petites quantités,* dans *l'acétate d'amyle bouillant.* Ce dernier solvant la laisse déposer à froid en une poudre blanche.

Insoluble dans les solutions aqueuses acides (acide acétique à 2 et 5 %), elle développe une odeur spéciale par ébullition avec les acides dilués. Elle est soluble, dans les solutions aqueuses de soude ou de potasse à 1 ou 2 % ou même $\frac{1}{2000^e}$. Les solutions alcool-potassiques, très étendues, la dissolvent aisément.

Dans les alcools supérieurs : *propylique, isobutylique,* etc., *la maïsine* est soluble comme dans l'alcool amylique. Ce dernier n'en dissout, à froid, que des traces ; à chaud, les quantités dissoutes atteignent 11 à 11,5 % du poids de l'alcool employé.

Les quantités de maïsine ainsi extraites, restent toujours inférieures aux teneurs en *zéine,* indiquées par Ritthausen. Il y a lieu de penser qu'il existe simultanément, dans le grain de maïs, diverses matières albuminoïdes plus ou moins analogues. *MM. Donard et Labbé* ont effectué le dosage complet de ces albuminoïdes dans le grain, et ont reconnu qu'ils étaient en plus grande quantité que Ritthausen ne l'avait trouvé.

Pour déterminer la teneur du grain de maïs en matières albuminoïdes totales, ils ont utilisé la propriété la plus générale des *albumines du groupe des glutens de céréales* : *leur solubilité dans l'alcool potassique.* En soumettant à une longue agitation à froid, successivement avec de nouveaux liquides (*alcool potassique*), du *maïs blanc,* privé de son huile et desséché, contenant : d'après le dosage en azote : 14,62 % de matières azotées totales, ces savants ont été amenés à admettre que l'albumine du grain de maïs, est au moins, un mélange de trois matières albuminoïdes distinctes, solubles dans l'alcool potassique étendu :

1° La maïsine α, soluble dans l'alcool amylique ;

2° La maïsine β, insoluble dans l'alcool amylique et soluble dans l'alcool éthylique à 90° ;

3° La maïsine γ, insoluble dans l'alcool amylique et insoluble dans l'alcool éthylique à 90°.

On peut obtenir séparément ces trois maïsines d'un même échantillon de maïs.

Expériences I. — 20 grammes de maïs ont été agités pendant 8 heures, avec 200 centimètres cubes d'alcool à 70° C., contenant 3 grammes de KOH par litre. Cette opération a été recommencée quatre fois avec d'égales quantités de liquide potasssique.

La quantité de matières organiques solubilisées était fournie par *l'extrait* des liquides de lavage, diminué du poids des cendres dans chaque cas. On a obtenu ainsi 9,84 % de matières albuminoïdes. Il y a donc, dans le maïs, 4,78 % de matières azotées qui ne sont pas des albumines, ayant les propriétés des glutens.

D'autre part, la composition des 9,84 % d'albuminoïdes, a été établie de la façon suivante :

a) La maïsine du mélange étant exclusivement soluble dans l'alcool amylique à chaud. La masse totale, ainsi traitée à trois reprises successives, a abandonné un poids correspondant à 5,27 % de maïsine du grain de maïs.

b) L'alcool éthylique (bon dissolvant de maïsine), dissout aussi d'autres albumines, mais non pas la totalité de celles du maïs. Si on traite le même maïs par l'alcool à 90°, on obtient 6,90 % d'albumine solubilisée.

Expérience II. — 20 grammes de maïs épuisés par l'alcool amylique, donnent une masse correspondant à 5,27 % de maïsine. Le même maïs, épuisé à nouveau par l'alcool éthylique à 90°, donne 1,43 % de maïsine, alors que par différence le même échantillon accusait 1,60 %.

Epuisé finalement par l'alcool potassique, à quatre reprises consécutives de 8 heures d'agitation chacune, il abandonna encore 2,2 % de maïsine, alors que le dosage par différence n'en accusait que 1,61 %.

En résumé, si on ramène ces chiffres au maïs naturel, sa teneur en ces diverses variétés de maïsine est la suivante :

Matières azotées totales (par azote)	11,86 %
Maïsine α	4,82 »
Maïsine β	1,32 »
Maïsine γ	1,33 »
Matières azotées non extractibles	4,90 »

La maïsine β peut s'obtenir aisément en traitant par l'alcool à 90°, du maïs ou des résidus

d'amidonnerie de maïs, préalablement épuisés pendant 6 à 7 heures à l'alcool amylique. C'est une matière tout à fait analogue comme aspect et propriétés à la maïsine α. Elle est cependant moins riche en azote. Sa composition centésimale est la suivante :

C : 55,50 ; H : 7,85 ; O (par diff.) : 20,73 ; Az : 14,58 ; Soufre = 0,62 ; *Cendres* : 0,72.

Elle est insoluble dans l'alcool amylique bouillant à la pression ordinaire ; cependant, sous l'influence d'une ébullition très prolongée, elle se dissout peu à peu, dans la proportion des 5/6 environ. Elle est transformée, de cette façon, en une matière de propriétés identiques à la maïsine α. Ces faits, et divers autres, ont amené les auteurs à penser qu'il n'y a entre les diverses maïsines, que des différences très faibles de constitution (*des degrés d'hydratation différents*) [1].

Applications de la maïsine.

Les propriétés singulières et presque paradoxales de la maïsine, eu égard à sa nature colloïdale, en font un produit industriel important et des plus curieux. La maïsine se prête à une foule d'applications, non seulement dans le groupe des matières plastiques, mais dans les genres les plus divers. Nous avons vu précédemment que son procédé d'extraction (brevets Donard et Labbé, 28 mars 1902, n° 320027 et 27 décembre 1905, n° 26177, addition n° 1085) était basé sur l'une de ses propriétés les plus importantes : *sa grande solubilité dans l'alcool éthylique*, de concentration convenable.

La matière première industrielle servant généralement à l'obtention de la maïsine, n'est pas le maïs lui-même ; c'est *la drèche d'amidonnerie de maïs*, dans laquelle se trouve concentrée l'albumine.

Les drèches sont méthodiquement épuisées dans des appareils combinés à cet effet. La solution alcoolique, convenablement enrichie, est précipitée par dilution dans un grand volume d'eau. La maïsine insoluble se précipite en gros flocons. Après macération suffisamment prolongée dans l'eau pure, elle est turbinée et séchée à température convenable.

Le produit se présente sous forme d'une poudre blanc-jaunâtre, qu'on peut rendre plus ou moins impalpable par une mouture appropriée. Cette poudre est absolument inaltérable et de conservation indéfinie. A l'encontre des albumines animales, des albumoses et des peptones, elle n'est pas hygroscopique, et aucune fermentation ne peut s'y développer.

La maïsine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à diverses concentrations, mais surtout dans l'alcool à 70°. Elle est soluble dans les divers alcools : amylique, propylique, méthylique, et les phénols ; les acides organiques : acétique, formique, lactique ; les acides minéraux ; les alcalis, etc. Ces diverses solutions sont transparentes et donnent par évaporation des pellicules résistantes, brillantes et translucides. Elles sont également visqueuses et adhérentes, miscibles avec d'autres solutions et notamment avec les solutions de camphre, de collodion, etc.

Dans un autre ordre d'idées, la maïsine est une matière alimentaire remarquable. Son inaltérabilité, sa conservation indéfinie sans fermentation ni putréfaction, jointe à sa digestibilité, démontrée par des essais directs, la mettent au premier rang des substances destinées à enrichir les rations alimentaires usuelles et à relever leur teneur en azote. Elle peut servir à la constitution d'approvisionnements de longue durée, et paraît à ce point de vue très supérieure à la caséine. Elle remplace avantageusement la kératine pour l'enrobement des pilules digestives.

Enfin, par une série de traitements appropriés, on peut transformer la maïsine, dont nous venons de décrire les propriétés, en une nouvelle matière albuminoïde, dont les propriétés physiques et chimiques sont radicalement modifiées. Cette nouvelle matière, appelée maïsine soluble, est instantanément soluble dans l'eau pure, à la manière des gommes. Cette propriété permet de l'utiliser à la fabrication des colles, des épaississants, et des mucilages de toute sorte. Les épaississants, dérivés de ces colloïdes, ont la curieuse propriété, à l'égal de la vitelline du jaune d'œuf, de maintenir en émulsion dans l'eau, les matières les plus diverses et les plus insolubles : (*huiles et graisses* de toute nature, *résines*, *cires*, et même *l'essence de térébenthine*, *les hydrocarbures*, etc.). Ces applications sont utilisables dans une foule d'industries : (tannerie, corroirie, mégisserie, fabrication des couleurs, colles, vernis, etc.).

Une des principales applications, entrée dans la pratique courante, est celle consistant dans l'emploi de la maïsine pour la fabrication d'un celluloïd composé.

Jusqu'ici l'incorporation d'un albuminoïde au celluloïd, n'avait pas donné les résultats que l'on pouvait espérer. La caséine, déjà employée, donne souvent des mécomptes. L'inconvénient général de ces corps, est leur manque de solubilité dans les solvants communs aux produits constituant le celluloïd. Ce fait oblige à passer par une voie détournée qui devient nuisible à la fabrication propre de ce dernier.

(1) Voir (*C. R.*, 3 novembre 1902 et 27 juillet 1903). — MM. E. Donard et H. Labbé. — *Sur une matière albuminoïde extraite du grain de maïs.* — L'étude des diverses céréales, légumineuses et maïs, relativement à leur teneur en maïsine, et l'étude des propriétés chimiques et biologiques de cette dernière, ont été effectuées également par ces chimistes.

La maïsine, par sa solubilité dans l'alcool, réalise ce désidératum. Elle a permis à *MM. Léon Desvaux et Henri Allaire* (brevet n° 388097 et addition 9309) l'incorporation de celle-ci au celluloïd.

Sans apporter aucun changement à la fabrication du celluloïd, on arrive à incorporer 20 à 75 °/₀ de maïsine. On obtient dans tous les cas, des matières transparentes, ayant la teinte naturelle de cet albuminoïde (celle du grain de maïs). *Les matières plastiques* obtenues peuvent, en outre, être colorées par les moyens usuels, et éventuellement additionnées de substances nertes.

Les avantages de l'incorporation de cette matière sont multiples : amélioration du prix de revient du celluloïd, aucun changement dans le matériel actuel de fabrication ; combustibilité atténuée par suite de la diminution de la quantité de nitrocellulose et de sa dispersion dans une plus grande proportion de masse inerte.

L'avantage le plus important est le point de stabilité de ce nouveau produit, représenté par le tableau suivant :

Substance	100°	125°	150°	155°	160°	165°	170°
Celluloïd allemand	Rien	Rien	25′	7′	6′	5′	1/2′
» français	»	85′	24′	7′	6′	5′	1/2′
» 20 °/₀ maïsine	»	Rien	Rien	Rien	7′	5′	1/2′
» 25 » »	»	»	»	»	7′	5′	1/2′
» 30 » »	»	»	»	»	7′ 1/2	5′	1/2′
» 35 » »	»	»	»	»	Rien	5′ 1/2	1/2′
» 40 » »	»	»	»	»	»	6′	1/2′
» 45 » »	»	»	»	»	»	7′	3/4′
» 50 » »	»	»	»	»	»	7′ 1/2	1′
Temps de chauffe	3 heures	3 heures	3 heures	3 heures	3 heures	—	—

Cette fabrication a été entreprise à l'usine de Villetaneuse, de la « Société Industrielle de Celluloïd », à Paris.

La fabrication de la maïsine, qui constitue une nouvelle industrie, basée sur une utilisation nouvelle et une mise en valeur plus grande de résidus industriels (les drèches d'amidonnerie de maïs), a été installée en grand, ces derniers temps, par les habiles industriels du Nord, MM. Paul Trystram et Cie, à Grande Synthe.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES COMPOSÉS PLASTIQUES DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES ANIMALES

Parmi les matières albuminoïdes animales les plus employées, nous devons citer en premier lieu *la caséine*.

On a utilisé également les gélatines et autres matières collagènes, les ovalbumines, les substances fibrinogènes, les albuminoïdes et les substances spongieuses, dans certaines applications industrielles, mais c'est surtout *à la caséine* et au groupe des protéides engénéral, que les efforts d'application se sont arrêtés.

L'industriel trouve dans la caséine un rendement propice au développement de ses applications, par suite de l'abondance de cette matière et de son prix de revient.

Nous donnerons ci-dessous quelques détails généraux sur cette matière et sur sa principale application comme matière plastique : *la gallalith*.

La Caséine

Généralités. — La caséine, employée dans la fabrication des matières plastiques industrielles, est retirée par précipitation acide du lait écrémé. Elle renferme, comme l'albumine, une certaine quantité de phosphore (0,847 °/₀), qu'elle perd par ébullition prolongée avec l'eau [1].

La lait de vache, frais ou écrémé, est étendu de 4 volumes d'eau distillée et additionné de 0,075 à 1 °/₀ d'acide acétique pur, du volume total.

La caséine se dépose après quelques heures ; on la lave à l'eau, par décantation, on l'exprime et on la triture très finement.

On la dissout ensuite dans une certaine quantité de soude, jusqu'à réaction légèrement alcaline ; on étend d'eau et on précipite à nouveau par l'acide acétique. Pour l'obtenir très pure, on répète plusieurs fois les dissolutions alcalines et les précipitations acides ; on lave a l'eau et à l'alcool jusqu'à production d'une émulsion très fine puis on filtre et lave finalement sur le filtre.

La présure coagule également la caséine du lait en solution neutre, alcaline ou acide [2].

(1) K. Kaas. — (*M.*, XXVII, 403-407, **1906**). — Sur les teneurs variables en phosphore de l'albumine de l'œuf de poule.

(2) J.-T. Gateau. — (Br. français 352531, **1905**). — Nouveau mode de préparation de la caséine.

La préparation de la caséine (exempte de cendres), par précipitation du lait écrémé dilué, avec les acides, et élimination de l'acide et des matières inorganiques par filtrations répétées et triturations avec de l'eau dans un mortier, demande plusieurs jours. On prépare quelquefois un *caséinate de chaux basique*, par trituration d'un mélange de carbonate de chaux et de caséine en suspension dans l'eau, ou par dissolution de la caséine dans l'eau de chaux et par neutralisation de la chaux en excès, par un acide, en présence de phénolphtaléine.

Le caséinate de chaux neutre s'obtient également en dissolvant de la caséine dans l'eau de chaux et en amenant à neutralité par un acide, en présence de tournesol. Le composé obtenu renferme environ 1,5 % de CaO.

L'enzyme de la présure, ne coagule pas le caséinate neutre, ni le caséinate basique de chaux. Le caséinate neutre de calcium, après traitement par la présure, est coagulé à la température ordinaire, par des sels de calcium solubles. Les sels de calcium solubles tels que $CaCl^2$, coagulent à la fois le caséinate neutre et le caséinate basique de chaux à 35°-45° C.

D'après son action sur les sels en solution et sur la présure, la caséine doit être à l'état de sel neutre de calcium, dans le lait de vache.

MM. Luidet et L. Amman (*Rev. gén. lait.*, V, 361-371, **1906** et *C. R.*, **1906**, CXLII, 1282-1285) ont trouvé que la composition obtenue par Hammerstein, au moyen de la chaux, est un caséinate chaux. Son pouvoir rotatoire et son mode de formation l'indiquent (1).

Ce composé se retrouverait dans les boues des écrémeuses. Il existerait normalement dans le lait, dans les caillés du lait filtré et du lait traité par les agents coagulants. On a pu doser la caséine du lait à l'état de *phosphocaséinate de calcium.*

D'après ces mêmes chimistes, la théorie du dédoublement de la caséine en *para-caséine* et *protéine soluble*, ne serait pas exacte. Le pouvoir rotatoire que possède, dans le sérum du lait, l'ensemble des matières albuminoïdes permet de supposer que *la lactalbumine* est accompagnée d'un autre albuminoïde soluble. C'est de la caséine rendue soluble par union avec le phosphate de calcium. Pour doser l'albumine dans le lait, il suffit de présurer le lait et de filtrer le sérum sur du kaolin (2). On prend ensuite le pouvoir rotatoire des albuminoïdes, après précipitation par le sulfate de mercure. On calcule la proportion d'albumine et de caséine, et on rapporte à 920 centimètres cubes de sérum, c'est-à-dire à 1 litre de lait.

Pour expliquer le caillage, il faut recourir aux théories physiques générales de la coagulation des corps colloïdaux. La présure ne porte son action que sur la portion du phosphocaséinate en suspension colloïdale.

La caséine obtenue par caillage, avec les acides ou par la présure, est une poudre fine, blanche, qui se présente quelquefois dans le commerce en masses cornées assez transparentes, de couleur légèment ambrée.

M. Drechsel a opéré le dédoublement de la caséine par ébullition avec HCl : Il a obtenu des bases homologues de *la créatine* $C^4H^9Az^3O^2$ et de *la créatinine* $C^4H^7Az^3O$, qu'il a appelées *Lysatine* et *Lysatinine.*

La réaction principale de la lysatine est son dédoublement à chaud, en présence de la baryte, avec production d'urée. La production de l'urée aux dépens des matières albuminoïdes, par un simple processus hydrolytique, a été déjà démontrée.

Hydrolyse de la caséine.

M. Zd. H. Skraup a décrit (3) quelques nouveaux produits de l'hydrolyse de la caséine. a obtenu :

1° Un mélange de glycocolle et d'alanine ;

2° La d-alanine.

Ces acides cristallisent tous deux en prismes ; ils donnent des sels de cuivre cristallisables assez solubles ;

3° L'acide oxyaminosuccinique, fondant à 320° C. ;

$$\left.\begin{matrix} CH^2 - CO - AzH^2 \\ CH^2 - CO - OH \end{matrix}\right\} \quad \text{ou} \quad \underbrace{\text{acide oxyaminobutanedioïque}}$$

4° Un acide cristallisé, de formule brute $C^{12}H^{16}O^5Az^2$, fondant à 243° C. ;

5° Enfin, *l'acide caséinique* (acide bibasique, de formule $C^{12}H^{16}O^5Az^2$). [Ce dernier acide peut prendre naissance sous deux modifications : l'une fondant à 226°C., constitue des prismes et dé-

(1) J.-H. Long. — (*Am. Soc.*, **1905**, XXVII, 363-366). — *La rotation spécifique des sels de caséine.* L'auteur a constaté que la rotation spécifique des sels de caséine, basée sur la quantité de caséine présente, augmente avec la quantité d'alcali en solution.

(2) Rona et Michaelis. — (*Biochemische Z.*, **1907**, V, 365-367). — Elimination de la caséine par une solution alcaline de mastic ou par le kaolin.

(3) (*Ber.*, **1904**, XXXVII, 1596-1597). — (*M.*, **1905**, XXVI, 683).

vie faiblement, à droite, le plan de polarisation ; l'autre cristallise mal en prismes, et est inactive. Les sels de cuivre de ces deux modifications sont à peu près identiques.

M. E. Fischer (*Physiolog. Ch.*, XXXIII, 151-176, **1901**) a étudié également l'hydrolyse de la caséine par l'acide chlorhydrique.

1 kilogramme de caséine pure additionnée de 3 litres HCl ($d = 1,19$) a été agité jusqu'à dissolution et bouilli 6 heures au réfrigérant à reflux. Le produit mis à la glacière, a donné une cristallisation de chlorhydrate d'acide glutamique (10 % de la caséine). Les eaux-mères contenaient une série d'acides aminés.

Outre l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$ (*acide α-amidoglutarique* CO — OH — CH^2 — CH^2 — $CHAzH^2$ — CO — OH), on trouve des traces de glycocolle (qui doivent provenir d'une impureté de la caséine) ; de l'acide amidopropionique ; de l'acide amidovalérianique dextrogyre ; de la *d*-leucine ; de la *r*-leucine ; puis de l'acide α-pyrrolidinecarbonique (1).

L. Van Slyke et *D. Van Slyke* ont signalé dans (*Am.*, XXXVIII, 383-456, **1907**), l'action des acides dilués sur la caséine quand il ne se forme pas de composés solubles.

La caséine était agitée avec une solution acide, et la quantité d'acide absorbée était mesurée par la diminution de conductibilité de la solution.

Les acides employés ont été les acides : chlorhydrique, sulfurique, lactique et acétique. Après avoir cherché les conditions dans lesquelles il peut y avoir dissolution de la caséine dans la solution acide, les auteurs se sont rendu compte de la quantité d'acide absorbée. Elle varie avec la concentration ; la durée de contact... etc., jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, avec l'agitation, la température et l'acide employé.

L'équilibre est obtenu au bout d'un temps variant de 2 à 24 heures, suivant l'acidité, l'agitation et la température. Il semble qu'il se passe un phénomène d'absorption.

Skraup et *Witt* (*M.*, XXVIII, 605-624, **1907**) ont étudié *l'action de l'eau de brome sur la caséine.*

Ces auteurs ont constaté qu'après traitement par l'eau de brome, les acides amidés diminuent beaucoup dans les produits d'hydrolyse de la caséine ; les acides : glutamique, aspartique ; le glycocolle ; l'alanine ; la proline ou pyrrolidine et la phénylalanine, manquent complètement. Parmi les bases hexoniques, l'arginine disparaît aussi. Parmi les produits non azotés, on trouve des acides gras, depuis l acide acétique, jusqu'à l'acide valérique normal (2).

MM. Lucius L. Van Slyke et *Edwin B. Hart* dans (*Am.* XXXIII, 461-496, **1905**) étudient la caséine et la paracaséine dans quelques-unes de leurs relations avec les bases et les acides.

Leurs études sur les sels de caséine et de paracaséine, sur les protéides libres et quelques-unes de leurs combinaisons avec les bases, forment l'objet d'un important chapitre :

Identité de la caséine libre, avec un sel soluble de protéide ; relations entre les deux séries de composés, primitivement appelés monosels de caséine et di-sels de caséine ; paracaséine et ses composés ; comparaison des propriétés de la caséine et de la paracaséine et de leurs composés de calcium ; relations de la paracaséine avec les substances salines solubles, et composés formés par un traitement avec un acide ; relations du produit *sel soluble du fromage*, avec la paracaséine ; changements chimiques dans le caséinate de chaux résultant du sûrissement du lait ou de l'addition d'un acide ; changements chimiques dans le paracaséinate de chaux, pendant le procédé de fabrication du fromage de Cheddar ; quelques exposés sur la nomenclature de la caséine, de la paracaséine et de leurs composés.

G. Jascetti dans (*Staz. sper. agrarie*, XXXIV, 439-446, **1901**) a consigné quelques recherches et observations sur *les qualités des caséines employées dans l'industrie.*

On sait que la caséine est employée aujourd'hui dans un grand nombre d'industries : pour le

(1) Voir également les travaux de MM. Em. Abderhalden et C. Finck. — (*Physiolog. Ch.*, LIII, **1907**). — Contribution à l'étude des produits de décomposition obtenus en faisant bouillir la caséine avec de l'acide sulfurique à 25 % et avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Dans l'action avec l'acide sulfurique à 25 %, les auteurs ont pu isoler comme produit de décomposition : l'*imide leucinique* et la *phénylalanylalanine*. Avec l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu l'*imide leucinique seul.*

M. K. Oppenheimer — (*D. medic. Woch.*, XXVII, 105-106, **1901**). — *Décomposition de la caséine par l'ébullition.*

On sait que le chauffage avec les acides ou les alcalis, décompose les albuminoïdes : il en est de même d'un chauffage prolongé avec l'eau pure à 130°-150° C. On n'avait cependant jamais signalé que l'ébullition du lait, pendant quelques minutes, produisît de l'hydrogène sulfuré aux dépens de la caséine.

L'auteur stérilise des flacons de lait par ébullition dans l'appareil Soxhlet, mais il a soin d'introduire, sous le bouchon, un papier plombique qui noircit de plus en plus à mesure que l'ébullition se prolonge. Le simple chauffage à 75° C. pendant une demi-heure, ne produit pas de H^2S.

J.-H. Long. — (*Am. Soc.*, XXVIII, 372-384, **1906**). — Quelques recherches sur les sels de caséine du lait de vache et du lait de chèvre. Différences des poids équivalents.

(2) Voir les études de Th. Panzer (*Physiolog. Ch.*, XXXIII, 131-150, **1901** et XXXIII, 595-608, **1901**). — Sur une caséine chlorée et sa décomposition par l'acide chlorhydrique fumant. Un dérivé sulfuré et chloré de la caséine.

collage du papier, pour la teinture et l'impression des tissus, pour la préparation des matières plastiques, etc.

L'auteur a analysé des échantillons de ces caséines, dont la composition moyenne est la suivante :

Eau	=	10,2 %	Première analyse immédiate.
Matières organiques	=	85,5 »	
Cendres	=	4,3 »	
Azote	=	12,1 %	Deuxième analyse immédiate
Substances albumineuses	=	75,7 »	
Acide phosphorique P^2O^5	=	1,9 »	
Calcium Ca	=	1,9 »	

Les meilleures sont celles qui contiennent naturellement le moins d'eau, et le plus de substances albumineuses. On trouve quelquefois dans le commerce, des caséines solubles, qui ont été traitées par les alcalis ou par leurs sels, et qui contiennent une plus grande quantité d'eau et de cendres.

Analyse des caséines. — MM. F. Bordas et *Touplain* (*C. R.*, CXLII, 1345-1346, **1906**) ont indiqué un dosage des matières albuminoïdes et gélatineuses au moyen de l'acétone.

On ne doit faire agir l'acétone que sur des liquides albumineux ou gélatineux, neutres, ou à faible action alcaline. Ce réactif, en solution aqueuse, *permet de séparer par précipitation, les substances albuminoïdes des gélatineuses* ; il leur enlève les graisses, huiles, résines, sels solubles, etc., qu'elles contiennent, sans avoir besoin à recourir à des dessiccations préalables.

Pour l'essai des beurres, par exemple, on épuise par l'acétone pure, et on traite le résidu, par l'acétone aqueuse, qui laisse la caséine.

Pour le fromage, on délaye dans l'eau, et ajoute de l'acétone qui précipite la matière albuminoïde.

En versant le lait dans l'acétone, on précipite toutes les matières albuminoïdes.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE LA CASÉINE

Cet albuminoïde a reçu de nombreuses applications industrielles : *apprêts pour tissus ; peintures* (1) ; *collage du papier* ; *préparation des soies artificielles, du caoutchouc artificiel, des matières élastiques et plastiques, des émulsions photographiques, des substances élémentaires*, etc. (2).

Nous résumons ci-dessous quelques produits fabriqués avec la caséine :

J.-A. Just (Br. français 293593, **1900**) prépare *une substance alimentaire*, au moyen de la caséine.

Il dissout entièrement la caséine, dans une solution alcaline appropriée : dissolution de bicarbonate de soude, phosphate de soude, soude caustique ou potasse caustique.

On peut dissoudre : 80 kilogrammes de caillé humide ou environ 54 kilogrammes de caillé comprimé, dans un bain composé de 93 litres d'eau et de 500 à 750 grammes de bicarbonate de soude. On agite la masse sans interruption et on facilite la dissolution en chauffant lentement et graduellement jusqu'à la température de 40° à 55° C. On peut opérer la dissolution aux températures ordinaires, mais *le temps de la dissolution* se prolonge.

On sèche la solution de caséine en couches minces et légères, sur une surface chauffée à une température un peu plus élevée que celle qui est nécessaire pour produire une vive évaporation de l'eau d'humidité 100 à 102°C., est la température favorable. On peut pousser sans inconvénient usqu'à 120° C.

L'eau de dissolution est instantanément évaporée. Il reste une peau légère et poreuse de caséine desséchée, qu'on peut enlever avec le tranchant d'un couteau ou avec des brosses.

On la réduit en poudre en la passant sur un tamis fin.

W.-A. Hall (E. P. 6815, **1901**) prépare, comme il suit, la caséine pour apprêt :

---

(1) *Emploi de la caséine en peinture. — Préparation d'un produit résistant à l'eau, à l'aide de la caséine. — Préparation de la manne transparente. — Solidification de la caséine.*

(2) Comme la maïsine, la caséine peut se mélanger avec diverses solutions colloïdales appropriées. Exemple : avec des solutions de nitracelluloses ; de celluloïd ; de celluloses xanthiques ; de celluloses éthers ; de celluloses cuproammoniacales ; etc., simples ou mélangées.

Les produits mixtes obtenus, peuvent engendrer des matières plastiques susceptibles d'applications industrielles considérables, par suite de leurs propriétés (soies et crins artificiels ; pellicules ; films ; corps plastiques divers ; caoutchoucs, cuirs, etc.).

Protalbin Werke Actiengesellschaft. — (Br. français 343263, **1904**). — Production d'une caséine émulsionnante, capable de produire une émulsion photographique.

C. Jovignot. — (Br. français 356544, **1905**). — Composition à base de caséine ou de ses dérivés, et ses applications.

Il emploie une solution de caséine faite au moyen de phosphate de soude et de sulfite de soude ou de chaux :

Caséine	50 parties
Phosphate de soude	20 »
Sulfite de soude	10 »
Sulfite de chaux	20 »

Voir également : *Just* (E. P. 4207, **1902**) : *Préparation de solution de caséine.*

La Société Caséin C° of America (Br. français 336465, **1904**) fabrique une composition de caséine et de cellulose, consistant à dissoudre la nitracellulose dans l'acide acétique glacial et la caséine dans le même acide.

On mélange 100 parties de solution de caséine et 200 parties de nitracellulose. On obtient ainsi un produit plastique mixte.

Schwarzberg (Br. français 358172, **1906**) prépare une masse caséineuse ressemblant à la corne.

Cette fabrication repose sur un procédé, consistant à mélanger : *de la caséine sèche, de l'amidon, de la gélatine, de la glycérine et de l'acide α-naphtolsulfonique.*

On prend 50 parties de caséine desséchée à l'air ; 50 parties d'amidon ; 10 parties de paraffine et 1 à 5 % de la quantité totale d'acide α-naphtolsulfonique.

La caséine est dissoute dans une solution aqueuse de borax. On ajoute à la masse des matières inertes, puis on lamine et déshydrate par l'alcool. On traite ensuite par l'acétate d'alumine. *On peut durcir la masse, en l'exposant aux vapeurs d'une dissolution* : (ACÉTATE D'ALUMINE ET HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE).

A. Collardon, dans ses (Br. français 359073, **1906**.— Br. américain 830-493, **1906**) : procédés de fabrication de masses plastiques en caséine et autres matières analogues mélange la caséine à des solutions d'éthers de cellulose ou à des solutions de viscose à 20 % ; la caséine est mélangée par petites portions à une température de 50° à 60° C.

Desgeorge et *Lebreil*, dans leur (Br. français 361896, **1906**), insolubilisent la caséine et les matières albuminoïdes, par l'électrolyse. La caséine est d'abord insolubilisée par des sels connus on la plonge ensuite dans un bain électrolytique formé de 1 000 parties d'eau, de 150 parties d'acide sulfurique et 500 parties de tannin.

La caséine est placée au pôle positif et l'électrode négative est formée par une plaque insoluble.

Ricard et *Riche* (Br. français 364635, **1906**) procèdent à la dessiccation rapide de la caséine hydratée et insoluble en la chauffant vers 100° C. Celle-ci devient molle. On l'étend en couche mince sur une surface chauffée à 100° pour la sécher [1].

J.-A. Just (Br. américain 868445, **1907**), prépare par la méthode suivante *une caséine soluble* [2]. Le petit lait est additionné d'environ 1/10 % d'acide acétique, puis chauffé lentement à une température inférieure à 140° Fahr.

On sépare la caséine précipitée ; on la lave et on ajoute une quantité suffisante d'alcali ou de sel alcalin pour former une solution neutre puis on sèche.

Bernstein (Br. français 370940, **1907**), produit sous forme de pâte semblable à la colle, un mélange de :

Caséine	100 parties en poids
Eau	600 » »
Soude	12 » »

On fait dissoudre et on ajoute une solution de chlorure de magnésium à 60 % et 80 centimètres cubes de silicate de soude du commerce ou *d'alkasil.*

(1) J. KATHE. — (Br. français 368784, **1906**). — Fabrication de masses plastiques avec la caséine, en chauffant celle-ci avec de l'eau, avant de la mouler et de la comprimer. On peut la traiter également avec de la vapeur d'eau sous pression.

O. X. NOWACK.— (Br. américain 809731, **1906**), obtient une composition imperméable à l'eau, en mélangeant à un albuminoïde (de la caséine, par exemple), un dérivé soluble dans l'eau ; *du dioxynaphtylméthane.*

B. GOLDSCHMIDT. — (Br. américain 840931-840932, **1907**) obtient une composition thermoplastique à base de caséine, utilisable pour l'enregistrement des sons (disques de phonographes), en mélangeant de la caséine à du β-naphtol.

(2) Voir également RIEGEL et J.-A. ROSE. — *Procédé pour la préparation de combinaisons à base de caséines solubles dans l'eau.*

En s'unissant aux sels de l'acide salicylique, la caséine fournit des combinaisons solubles dans l'eau. Elles peuvent trouver une application en thérapeutique, par suite de leur résorption rapide et de leur action peu irritante sur la muqueuse stomacale. Ces combinaisons s'obtiennent en faisant agir les constituants l'un sur l'autre, en présence d'un liquide indifférent. Lorsque ce dernier est l'eau, on provoque la séparation du produit de réaction, soit par addition d'un agent précipitant approprié (alcool ou mélangé d'éther et d'alcool), soit par évaporation de la liqueur dans le vide.

Ponsiot, dans son (Br. français 374594, **1907**), prépare une nouvelle matière albuminoïde pouvant remplacer l'albumine de l'œuf.

On traite à froid, puis à chaud, de la caséine dissoute dans un excès d'alcali, par le peroxyde de sodium. La solution est ensuite évaporée à basse température.

Jeannin (Br. français 374883, **1907**), indique la composition suivante pour matière plastique à base de caséine : eau, 100 parties ; alcali, 5 parties ; matière fibreuse 10 à 50 parties ; huile ou corps gras, 10 parties ; caséine, 100 parties ; colorant à volonté.

M. R. Isaacs (Br. américain 879967, **1908**), traite ces albnminoïdes, en précipitant la caséine du lait par addition d'acide hydrofluosilicique. Au précipité, on ajoute une substance alcaline.

F. Wiechmann (Br. américain 883995, **1908**) traite l'albumine végétale par une solution de caséine, puis par le soufre. On moule et on vulcanise.

Libs (Br. français 385459, **1908**), fabrique une matière élastique avec : caséine, 50 % ; gélatine, 10 % ; glycérine, 5 % ; soufre, 3 % ; paraffine, 3 % ; matières inertes, 28 % (sciure de bois, papier, cellulose, tourbe, etc.).

Wochmann (Br. français 388492, **1908**), traite l'albumine végétale, par la caséine animale. Il prépare un corps pouvant remplacer le caoutchouc dans ses applications. On ajoute au mélange *albumine-caséine*, du soufre, puis on opère le moulage.

W.-A. Hall (E. P. 2949, **1909**), fait agir sur une solution de caséine précipitée par HCl, 10 % de phosphate trisodique et une à deux fois son poids d'eau.

PRODUITS PLASTIQUES OBTENUS PAR L'ACTION DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE SUR LES ALBUMINOÏDES EN GÉNÉRAL ET SUR LA CASÉINE EN PARTICULIER

Formalbumines.

L'action de la formaldéhyde sur les albuminoïdes a donné lieu à de nombreux brevets d'application, soit pour la fabrication de masses plastiques servant à confectionner une foule d'objets divers, soit pour l'insolubilisation de la gélatine en photographie ou pour la production de filaments soyeux solides à l'eau.

Soies et filaments artificiels obtenus à l'aide des albuminoïdes formolisés.

A part les soies cellulosiques sthénosées et la soie sthénose, les textiles artificiels d'origine albuminoïde proprement dite, n'ont pas encore reçu jusqu'à présent, de sanction industrielle. Nous les citons simplement comme mémoire.

Bernstein, dans son brevet américain 712756, file un mélange de gélatine en solution et d'extrait aqueux de soie naturelle.

Il insolubilise le fil obtenu à l'aide de la formaldéhyde en vapeurs, et obtient ainsi des filaments brillants, élastiques et solides à l'eau.

L.-E. Jeannin, dans son (Br. français 342112, **1904**), fabrique également un fil à partir de la gélatine. Ces fils imitent spécialement les crins et les cheveux.

Millar (D. R. P. 88225, **1895**), obtient la soie Vandura ou soie à la gélatine, en filant une solution chaude de gélatine bichromatée.

F. Todtenhaupt (Br. américain 836788, **1906**), prépare une soie artificielle à base de caséine. Il prépare une solution alcaline de caséine suffisamment visqueuse, pour qu'on puisse en tirer des fils. Les filaments sont passés de suite dans un bain de formaldéhyde, pour être coagulés.

On obtient un textile artificiel solide à l'eau et pouvant être teint facilement.

Produits de caséine formolisée.

Les produits plastiques les plus importants, au point de vue industriel, obtenus avec la caséine, sont surtout basés sur la formolisation de cette substance.

Nous étudierons spécialement l'un d'eux dénommé « *Gallalith* ». Ce produit est fabriqué en grande quantité en France et en Allemagne.

La Gallalith

Le produit manufacturé, est obtenu par la compression de la caséine du lait et le traitement du produit comprimé par le formol.

La caséine, réduite en poudre fine, est malaxée avec de l'eau, puis comprimée fortement à la presse hydraulique pour extraire l'eau et obtenir des masses homogènes.

A l'aide de la chaleur, ces masses pressées fortement, entrent en fusion et les molécules de caséine se soudent entre elles pour former une matière ténue d'aspect corné, bien homogène.

Les usines de la *Compagnie internationale de la Gallalith Hoff et Cie*, situées à Levallois-Perret (Seine), France ; et à Harburg-sur-Elbe, Allemagne, fabriquent de grandes quantités de Gallalith, qui remplace la corne et l'ivoire dans une foule d'applications.

On en confectionne des peignes, des manches de couteau, des objets de bimbeloterie divers, etc.

La gallalith est diamagnétique ; c'est une propriété qu'elle possède au plus haut degré : on peut donc confectionner avec elle, une quantité d'objets isolants pour les applications de l'électricité.

Les Vereinighten Gummiwaarenfabrik, de Harbourg, obtiennent la gallalith par précipitation de la caséine à l'aide d'un acide ou par un sel à base de métal lourd.

Le précipité de caséine est déshydraté par la chaleur et par la pression, jusqu'à ce qu'il soit devenu compact et translucide. Il est alors durci par le formol. *On attribue une importance spéciale, au fait que le formol n'est pas ajouté avant la précipitation.*

Lorsqu'on emploie des sels métalliques colorés (sels de cuivre, de nickel, de chrome, etc.), pour effectuer la coagulation de la caséine, on obtient des produits colorés.

On peut teindre facilement le produit et obtenir des imitations d'ivoire, de marbre, d'écaille, de jade, d'ambre, d'agate, d'ébène, de corail, de corne blonde, d'écume, d'ébonite, etc. Les produits peuvent être transparents ou opaques suivant le procédé de teinture employé.

La densité de la gallalith est 1,30, elle montre une grande résistance vis-à-vis des liquides neutres. Les acides dilués l'attaquent légèrement et les alcalis encore plus.

La résistance de la gallalith à l'eau, est sa propriété la plus importante.

Une plaque de cette substance, immergée dans l'eau pendant deux jours, reste inaltérée, malgré un léger ramollissement de sa surface. Le troisième jour, elle devient molle et le dixième, complètement souple.

Sortie de l'eau, elle redevient peu à peu dure, en même temps que l'eau absorbée s'évapore. La gallalith est élastique et surtout ininflammable.

Son prix de revient est peu élevé. Depuis quelques années son usage s'est répandu considérablement [1].

Nous avons vu plus haut que la gallalith peut remplacer l'ivoire, l'écaille, le corail, l'ambre, l'ébonite, la corne, etc. Elle a exactement les mêmes propriétés que la corne naturelle. Les moyens pour travailler ces deux matières sont identiques. On la livre dans le commerce sous forme de plaques et de bâtons de toutes couleurs unis ou marbrés. Ces couleurs sont indélébiles et peuvent imiter les nuances de toutes les matières naturelles.

La gallalith peut prendre un très beau poli, d'une durée indéfinie ; elle se laisse scier, percer, tourner, fraiser, riveter, polir, coller, etc.

Si on la chauffe, elle se ramollit et peut être courbée et estampée ; elle garde, après le refroidissement, la forme qu'on lui a donnée.

Elle est chimiquement neutre et n'attaque pas les métaux ; elle n'est pas non plus attaquée par les graisses, les huiles, les essences, les éthers, la benzine, etc.

On a pu l'utiliser pour la confection des produits suivants :

Peignes, barettes, épingles, fume-cigares, manches de couteaux, de rasoirs, etc., poignées de cannes, de parapluies, etc., dos de brosses, tabatières, anneaux, incrustations pour meubles, billes, perles, boutons, porte-plumes, crayons, coupe-papiers, cachets, touches de piano, dés à jouer, dominos, pièces d'échecs, etc. En résumé, pour tous objets de bimbeloterie et isolants pour l'industrie électrique.

Les plaques de gallalith mesurent environ 40 centimètres × 40 centimètres ou 50 centimètres × 40 centimètres ; leur épaisseur est variable et on les trouve dans le commerce, depuis 2 millimètres d'épaisseur et plus.

Les bâtons mesurent en général 0,75 m. à 1 mètre de long, et au moins 5 millimètres de diamètre.

La matière brute en plaques ou en bâtons, sans polissage, est vendue au kilogramme, à des prix variables, suivant les nuances. Depuis 4 fr. 50 le kilogramme pour le noir et le brun japon, jusqu'à 8 fr. 50 pour la nuance ambrée. Les couleurs marbrées et corne, valent 6 francs le kilogramme.

En dehors de la gallalith, dont la sanction industrielle est acquise, nous devons citer, dans le même ordre, plusieurs brevets analogues dont quelques-uns sont appliqués.

La Caséin C° of America, dans son (Br. américain 821620, **1906**) prépare une matière plastique de la façon suivante :

On dissout la caséine dans une solution alcoolique d'hydrate alcalin ; on neutralise par un acide et on ajoute de la formaldéhyde. Le précipité obtenu, après séchage, est insoluble dans l'eau.

E. Schering dans son (D. R. P. 107637, **1894**) avait déjà breveté un procédé analogue *d'insolubilisation* de la caséine, des albumoses et des produits de transformation liquide de la colle et de la gélatine.

(1) Siegfeld. — Etudes sur les propriétés de la galalith (*Z. angew. Ch.*, p. 1816, **1904**).

Les matières albuminoïdes en général, et la caséine, en particulier, insolubilisées par la formaldéhyde, étaient utilisées comme matières plastiques, sous forme d'enduits, de pellicules, de filaments (crins ou cheveux) et de fils textiles (soies artificielles), etc.

Comme les matières cellulosiques, les albuminoïdes peuvent fournir, une foule d'applications industrielles.

Seules ou en mélanges judicieux avec les premières, on peut obtenir des soies ou crins artificiels, ayant des qualités se rapprochant d'autant plus des textiles naturels, que l'albuminoïde est en plus grande proportion. L'élément azoté, la matière protéique en un mot, qui constitue les fibres de laine ou de soie ; les cheveux et les crins, etc., manque en général dans les textiles artificiels cellulosiques.

Pour leur rendre cet azote spécial absent, deux moyens s'offrent au chimiste :

1° *Préparer des celluloses amidées filables, ou amider directement les textiles cellulosiques connus ;*

2° Mélanger aux solutions cellulosiques, servant à fabriquer les textiles artificiels, des matières albuminoïdes comme la gélatine, la maïsine, le gluten, la caséine, etc., et coaguler le tout par un agent approprié comme le formol ou tout autre réactif (1).

En filant directement des matières protéiques seules, et en les coagulant, on obtiendrait la matière idéale réalisant le textile artificiel (soie ou laine). Les pellicules, films, blocs plastiques, etc., peuvent s'obtenir également par ces procédés généraux, et nous avons tout lieu de croire que dans un avenir très approché, *nous verrons des progrès immenses s'accomplir dans cette voie.*

---

(1) Action du glyoxal : $\begin{array}{c}CHO\\ |\\ CHO\end{array}$ et de l'aldéhyde glycolique : $\begin{array}{l}CH^2 - OH\\ |\\ CHO\end{array}$ sur les albumines et sur les celluloses colloïdales par analogie à l'action de la *formaldéhyde.*

ANALYSE DES ACIERS SPÉCIAUX

Par **M. J. Pepin Lehalleur.**

Le numéro de février du *Moniteur Scientifique* contenait la traduction d'un article de A.-A. Blair, donnant une méthode d'analyse des aciers spéciaux. Ayant eu à m'occuper de cette question à la Fonderie de canons de Bourges, où j'ai eu à analyser des aciers renfermant toutes les combinaisons possibles de molybdène, vanadium, tungstène, nickel et chrome, avec des teneurs très variables, voici les quelques observations que m'a suggérées la méthode de Blair, en même temps que la description des méthodes qui m'ont donné les meilleurs résultats, tant avec des produits purs qu'avec des aciers fabriqués dans l'établissement.

La séparation par l'éther du molybdène des autres métaux a été préconisée par Péchard (1) : pour réussir, elle doit se faire en solution chlorhydrique, de densité $=$ 1,12, au moins. De plus, pour séparer totalement le molybdène, il faut agiter deux fois la solution aqueuse, réduite à 60 centimètres cubes et refroidie, dans l'appareil de Carnot, avec 40 centimètres cubes d'éther, et surtout ne pas laver ensuite l'éther à l'acide chlorhydrique, car on entraînerait des quantités notables de molybdène : dans les conditions précédentes, il reste environ 2 milligrammes de molybdène dans la solution aqueuse ; il vaut donc mieux doser le molybdène à part, sur une prise d'essai spéciale.

Au lieu d'agiter la solution éthérée avec de l'eau, pour en enlever le fer et le molybdène, il est préférable de distiller l'éther au bain-marie, ce qui reste est traité par un excès d'acide sulfurique et évaporé à fumées blanches. On redissout dans l'eau chaude et on précipite à l'hydrogène sulfuré, à chaud ; on laisse refroidir en continuant de faire passer le courant jusqu'à ce que le sulfure se rassemble bien.

Je n'ai pas essayé de transformer le sulfure en trioxyde, comme l'indique Blair : il me semble qu'un peu du produit peut se volatiliser pendant le chauffage ; j'avais de bons résultats en calcinant le sulfure, comme l'indique Carnot, mais dans un courant d'hydrogène sulfuré, au rouge vif ; car dans un courant d'hydrogène la réduction dépasse quelquefois MoS^2, si la température s'élève un peu trop.

La méthode de réduction par le zinc, puis de titrage au permanganate, ne peut être utilisée ici, quoique Auchy (2) le préconise ; car dans la séparation du fer et du molybdène par la soude, une partie du molybdène reste insoluble, sans doute à l'état de molybdate de fer.

---

(1) *Comptes Rendus*, **1892**, t. CXIV, p. 173.
(2) *Journ. of American Chem. Soc.*, **1905**, 1240.

Le vanadium se dose très exactement par la méthode Campagne [1] : nous le précipitions au préalable comme vanadate de manganèse, en solution ammoniacale, qu'on dissolvait ensuite dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le chrome, en l'absence de tungstène, se dosait en réduisant le chromate par le sel de Mohr, l'excès du sel ferreux étant titré au permanganate. Cette méthode est de beaucoup préférable à la pesée du sesquioxyde de chrome, dont la précipitation est longue et difficile.

Pour doser le tungstène en même temps que la silice et le chrome, une bonne méthode est celle-ci :

Attaquer à l'acide chlorhydrique concentré : après l'attaque, ajouter un peu d'acide nitrique ; aller à sec, sans surchauffer, deux fois, en reprenant à l'acide chlorhydrique et au chlorate de potasse. On redissout à l'eau chlorhydrique bouillante, on laisse reposer une heure, et décante le liquide sur un filtre sans cendres : laver trois fois par décantation. Au dernier lavage, on remplace l'eau chlorhydrique par de l'eau azotique.

Appelons la liqueur = A.

Le résidu insoluble est repris par 50 centimètres cubes d'ammoniaque diluée bouillante : l'acide tungstique se dissout avec un peu de silice ; on verse sur le filtre précédent, mais dans un autre ballon, puis on lave à l'eau ammoniacale.

La solution ammoniacale est concentrée dans son ballon, puis dans un grand creuset de platine, avec 5 centimètres cubes d'acide azotique, puis amenée à sec au bain de sable ; on calcine ensuite 5 minutes au rouge sombre ; l'azotate d'ammoniaque formé empêche toute réduction, et l'acide tungstique est bien jaune. On le pèse, puis on le traite par 2 gouttes d'acide sulfurique et un peu d'acide fluorhydrique ; on repèse et la différence est la silice entraînée : soit $= SiO_1^2$. — Le résidu multiplié par 0,7935, donne la quantité de tungstène dans la prise d'essai.

D'autre part, le filtre est calciné, pesé et traité à l'acide fluorhydrique ; on repèse, et la perte de poids est le reste de la silice : soit SiO_2^2.

La silice totale égale donc : $= SiO_1^2 + SiO_2^2$.

Le résidu est fondu avec 1 gramme de bisulfate, puis repris par l'eau ; cette solution est ajoutée à la liqueur A, et sur le tout on dose le chrome de la façon habituelle.

Le nickel est dosé, après précipitation comme sulfure, par électrolyse en solution ammoniacale, avec un maximum d'intensité de 4 ampères.

Essais qualitatifs

L'analyse qualitative est très utile : il faut toujours y avoir recours avant de commencer les dosages, car cela fait gagner beaucoup de temps et évite les tâtonnements. Tous les traités d'analyse donnent des méthodes rapides pour reconnaître le nickel, le chrome, le tungstène, le vanadium.

Pour le molybdène, en voici une, très rapide, qui, en outre, est très sensible, qualité nécessaire, car le molybdène ne se trouve jamais en grande proportion dans l'acier.

« Dissoudre 5 grammes d'acier dans l'acide nitrique dilué. Evaporer deux fois à sirop avec de l'acide chlorhydrique. Etendre et filtrer ; la liqueur est traitée par l'hydrogène sulfuré à chaud, puis à froid ; le précipité est mis sur une petite capsule de porcelaine et arrosé d'acide nitrique concentré (si le précipité est très abondant, en prendre la valeur d'un pois). Puis on laisse aller lentement à sec, au bain de sable ; avec plus de $\frac{0,5}{100}$ de molybdène, la couleur bleu de Prusse caractéristique se manifeste même à chaud. Sinon, laisser refroidir à l'air. La couleur bleue apparaît à froid, puis passe lentement au vert, et disparaît. Nous l'avons toujours obtenue très visible, jusqu'avec des teneurs de 0,02 gr. $^0/_0$ (ce qui correspond à 1 milligramme de molybdène dans l'essai).

Pour le vanadium, nous avons remarqué que la caractérisation de traces de ce métal en présence d'une quantité de chrome, était quelquefois difficile, car la coloration rouge produite par l'eau oxygénée peut passer inaperçue, par suite de la couleur orangé foncé de la liqueur.

On réduit alors la solution de chromate par l'alcool et l'acide chlorhydrique, jusqu'à coloration vert foncé, puis on ajoute un excès d'ammoniaque ; le précipité formé contient le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque et une partie de chrome ; on filtre, lave grossièrement à l'eau froide et on dissout le précipité dans l'acide sulfurique dilué

On ajoute alors le peroxyde d'hydrogène, et la solution, d'un vert à fluorescence violacée, devient rouge brun en présence de vanadium, tandis qu'elle ne change pas s'il n'y a que du chrome en solution.

---

(1) *Comptes Rendus*, 137 550, **1903**.

ÉLECTROCHIMIE

Fabrication du sulfure de carbone au four électrique

Par M. Edouard R. Taylor.

(*Journal of the Franklin Institute*, 1908, CLXV, 141).

L'emploi de l'électricité a complètement transformé de nombreuses industries, et aucune peut-être ne s'est montrée aussi favorable à cette transformation que l'industrie chimique.

La plupart des réactions se produisent sous l'influence de la chaleur, mais en même temps les matériaux réagissant doivent être maintenus à l'abri des produits de la combustion. De là, l'emploi de cornues et de creusets, de composition très variable et souvent fort chers. Ce n'est même pas là leur plus grave défaut. Avec des dimensions aussi réduites on ne peut réaliser une grande production qu'en multipliant leur nombre. D'ailleurs, la durée des creusets ou des cornues est très courte, si l'on excepte les appareils en platine ou en quelqu'autre substance fort chère ; ils ont à subir, à la fois, l'action corrosive de leur contenu et de la haute température à laquelle il faut les porter pour produire la réaction demandée.

Leur nettoyage est souvent pénible et coûteux. La chaleur est très mal utilisée par suite de leur mauvaise conductibilité. Au point de vue industriel, le principal défaut des cornues et des creusets est leur petitesse qui nécessite l'emploi d'un nombre considérable de ceux-ci dès qu'il s'agit d'une production un peu abondante. Je crois qu'il n'y a probablement personne, qui, ayant été contraint de se servir de ces creusets ne se soit cassé la tête leur sujet ; si cette supposition n'est strictement exacte, au moins elle rend bien ma pensée.

Me trouvant dans une fabrique de sulfure de carbone, dont la préparation, dans des cornues, est une des opérations les plus désagréables, je m'efforçais, moi aussi, de remédier à ces inconvénients, et je suis heureux de pouvoir dire, avec succès.

Il me semble particulièrement heureux, comme je le vois maintenant, que cette préparation ait été une des premières à abandonner les cornues ; nous allons nous en rendre compte.

Ma première démontration eut lieu à Pittsburgh, en 1893, grâce à l'amabilité de notre regretté capitaine Alfred E. Hunt, de la « Pittsburgh Réduction C°.

Le premier four industriel à sulfure de carbone avait 4 pieds de diamètre et 23 de haut. Cette largeur de 4 pieds me parut, dès l'abord, notablement trop faible ; je supposais aussi que la chaleur serait trop intense et qu'il n'y aurait pas assez de place pour le mouvement des matériaux. Cette conviction se justifia bientôt : le soufre fondit dans l'espace annulaire par où on l'introduisait et l'alimentation en soufre ayant été gênée quelque temps, la chaleur devint si intense que les parois du four furent rapidement détériorés. Heureusement, il se trouva là un alambic de 7 pieds de haut et de 10 de diamètre. Je décidais immédiatement de sectionner le four, après avoir fait étayer la partie supérieure et de substituer cet alambic à sa partie inférieure.

Nous fûmes bientôt prêts de nouveau. Cette importante transformation nous procura l'espace nécessaire. Le four ainsi élargi représentait un grand progrès sur la construction précédente, nous permettant de fabriquer environ 5 000 livres par jour avec une puissance de 100 chevaux. Nous ne pûmes l'expérimenter que pendant 4 ou 5 semaines ; il fallut ensuite le vider pour le nettoyer et changer les électrodes. Cette opération exige d'habitude 3 semaines y compris le temps de refroidissement. C'est une perte de temps et une dépense d'argent inutiles.

Ces essais avaient si bien démontré la supériorité écrasante d'un grand four, que l'on donna un diamètre de 16 pieds et une hauteur de 41 à la construction suivante. Ce sont les dimensions des fours actuels ; les résultats ainsi obtenus ont dépassé toute attente. Nous pouvons faire usage de ces fours pendant plus d'une année sans en changer les électrodes ou sans les nettoyer.

Chaque électrode composée de ce four est formée de 25 charbons ayant chacun $4 \times 4 \times 48$ pouces forment une électrode complète de 20 pouces de côté et de 48 de long. Nous nous servons de courant alternatif biphasé et 4 de ces électrodes. Elles sont éloignées les unes des autres de 12 pouces environ, au centre du four. On a ménagé, au-dessus de chacune des électrode, une cheminée par laquelle on introduit des morceaux de charbon concassés qui vont les recouvrir et qui entourent leurs extrémités. Ce charbon dissémine le courant en produisant une multitude de petits arcs au lieu d'un ou deux seulement ; il est probable que ce phénomène disparaît dès que le four commence à chauffer On modère ainsi l'intensité de la chaleur, supprime le crépitement si fréquent dans les fours à arc et on protège d'une usure excessive la masse coûteuse des électrodes.

Le charbon a aussi un rôle encore plus important, si possible, en régularisant le courant et en évitant de mouvoir les électrodes à travers les parois du four, opération qui serait extrênement délicate à cause du soufre fondu ou vaporisé remplissant le four. C'est la résolution de ce problème qui semblait la plus difficile au moment des premiers projets de construction du four. Le charbon concassé répartit la chaleur et préserve en outre les extrémités des électrodes d'un échauffement excessif, condition essentielle pour les travaux à température peu élevée comme la préparation du sulfure de carbone. Il facilite la mise en marche et l'arrêt du four. A ce point de vue, ces morceaux de charbon se comportent d'une façon si parfaite qu'il nous est possible d'arrêter le four ou de la mettre en marche à volonté, même après refroidissement complet ; je ne puis assez insister sur le service que rend ce charbon concassé dans un four de cette construction.

On voit, d'après ces considérations, qu'aucun four n'est susceptible de fonctionner avec moins de danger que celui-ci ; il n'y a ni bruit, ni violence, ni fluctuations brusques du courant, ni d'irrégularité d'aucune sorte.

Les électrodes, isolées, sont réunies par des barres d'aluminium de 6 pouces de large et 5 d'épaisseur aux bornes de 2 dynamos Stanley de 300 kilowatts chacune. Ces dynamos sont d'habitude actionnées par la force hydraulique ; nous possédons, en outre, une machine de secours pour l'époque des basses-eaux. Le voltage varie de 40 à 60 volts, selon le régime du four, sans toutefois subir de fluctuations brusques ; il se maintient à 50 volts en moyenne.

Pour charger le four, on le garnit de soufre jusqu'à la hauteur des électrodes, puis on ajoute du charbon concassé ; on garnit également de charbon les différentes cheminées placées au-dessus des électrodes et on achève le remplissage de la cuve avec du charbon de bois et celui des espaces périphériques avec du soufre. Notre modèle de four large s'alimente très facilement par la périphérie avec du soufre froid, broyé, qui fond et parvient ainsi dans la zone intérieure chaude. La température du soufre s'élève à mesure qu'il approche de la zone de réaction ; il fond et son niveau est déterminé par l'intensité du courant électrique et la quantité de soufre froid introduit à la périphérie.

Le soufre, vaporisé, se combine au charbon de bois ; il se forme du sulfure de carbone qui s'élève dans le four et chauffe le charbon de bois, cheminant en sens inverse, vers la zone de réaction.

Les matériaux que l'on charge ramènent ainsi constamment à la zone de réaction, la chaleur qui tendrait à se perdre. Cette récupération est si parfaite, qu'avec une production de 14 000 livres par 24 heures en une température ambiante de 16° C. la garniture extérieure du four se maintient à une température variant de 23 à 64° au maximum. En augmentant la puissance, on augmenterait la production, tout en abaissant ces températures. Ceci nous ramène à l'observation formulée plus haut au sujet de la conservation de la chaleur au four électrique et spécialement dans ce cas. Le bas point de fusion du soufre a beaucoup contribué au développement de cette idée et il me semble difficile d'exagérer la valeur de cet apport de chaleur à la zone de réaction.

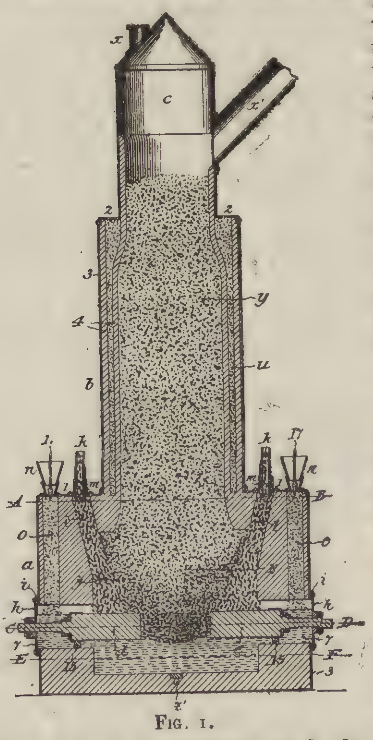


Fig. 1.
Four muni de ses électrodes et de cheminées pour l'alimentation en charbon.

Pour moi, le four électrique idéal serait simplement constitué par une paroi aussi froide que l'atmosphère ambiante, servant surtout à empêcher les gaz de s'échapper et à diriger le mouvement des matériaux placés à l'intérieur ; les vraies parois du four ne seraient ni plus ni moins que les matériaux réagissants, entourant complètement la zone de réaction et rendant sans cesse à l'intérieur la chaleur qui tendrait à s'en échapper.

On pourrait le représenter graphiquement par une capacité en forme d'œuf, par exemple, entourée par la matière réagissante ; celle-ci se dirigerait vers la zone chaude et lui rendrait d'une façon constante la chaleur qui s'en dégagerait, mais ne pourrait s'échapper du four. Les matériaux mis en présence devraient être assez compacts pour absorber totalement la chaleur rayonnante. Il est maintenant bien démontré, que cette récupération est réalisable pour les matériaux assez fusibles. Il ne faut pas hésiter à en appliquer le principe à des matériaux de point de fusion bien plus élevé que le soufre, qui, comme nous l'avons vu, se comporte à merveille. Avec ce corps, on pourrait porter presque à la perfection les conditions idéales que nous venons d'énoncer, si l'on disposait d'une puissance suffisante.

Aucun procédé de chauffage, par combustion, ne peut remplir de semblables conditions, tandis que cela devient possible avec notre four électrique. La solution idéale de ce problème ne peut s'obtenir qu'en proportionnant d'une façon rigoureuse la puissance du four à ses dimensions et à la quantité de matériaux traités. Ce principe est d'une application très générale et, dans l'avenir, on y aura certainement souvent recours.

Dans la plupart des fours électriques, on ne s'est pas préoccupé des gaz formés, ou tout au moins on ne les a envisagés que d'une façon secondaire. Il n'en est pas de même pour la fabrication du sulfure de carbone. Ce composé se forme dans le four à l'état gazeux ; il se rend au condensateur par la canalisation du sommet du four, visible sur le cliché représentant les bâtiments en construction. Il est ensuite raffiné par distillation, pour la vente. Les alambics servant à cette distillation sont représentés au premier plan du cliché figurant l'usine terminée.

Il est évident que les produits gazeux s'échappant d'un four de ce genre peuvent être recueillis et utilisés, même lorsqu'il s'agit d'un produit accessoire et non d'un produit important comme ici.

Ainsi, l'oxyde de carbone pourrait très bien servir à actionner des moteurs à gaz. Pour cet usage il aurait beaucoup plus de valeur, n'étant pas dilué par de l'azote, que le gaz de générateur ou de four à vent.

Le sulfure de carbone, composé endothermique, absorbe de la chaleur pendant sa formation ; il a absorbé aussi, pour se vaporiser, une quantité de chaleur correspondant à sa chaleur latente de vaporisation. Il se trouve, d'ailleurs, à la température élevée où il a pris naissance. Ces phénomènes tendent à e lever constamment de la chaleur à la zone chaude, pour la restituer au charbon de bois, dans sa marche descendante et au soufre, venu du fond et des côtés. Sous ces diverses influences, la zone

de réaction se maintient à une température relativement uniforme, comparable à la température d'ébullition d'un liquide, et l'appareil prend son état d'équilibre de lui-même. Il ne s'y produit aucune fluctuation brusque de courant, à part celles dues aux variations de puissances indépendantes du four.

Pour d'autres réactions et d'autres produits, il y aurait une autre température normale de même que pour chaque liquide il y a un point d'ébullition déterminé. Cette température uniforme, basse ou haute, peut être maintenue pendant des mois.

Aucune substance n'arrive froide dans la zone chaude de ce four. Le soufre et le charbon l'entourent complètement ; leur température croît constamment à mesure qu'ils progressent vers la zone chaude. Lorsqu'ils atteignent le centre du four, ils sont, tous deux, au rouge vif, le charbon étant incandescent, et le soufre en vapeur. La réaction se produit instantanément et la combinaison se dégage vers le haut du four, sous la pression des produits sous-jacents, en échauffant le charbon sur son passage.

Nous pouvons faire varier la conductibilité du four en modifiant l'alimentation en charbon et le niveau du soufre fondu. Il est même possible de couper complètement le courant, en laissant le soufre fondu s'élever assez haut pour submerger les extrémités des électrodes. Il est donc indispensable de régler soigneusement ce niveau. Il est si facile de pourvoir à toutes ces conditions que l'ouvrier qui en est chargé y prend lui-même grand plaisir.

« Je ne trouve pas de mots, me dit-il souvent, pour exprimer, avec quelle aisance on conduit ce four. C'est un « repos de s'en charger, et je n'en éprouve aucun ennui. « Ce four est réellement parfait. »

Fig. 2.
Electrodes et canaux périphériques pour le soufre.

Il va jusqu'à lui témoigner de la sympathie ; j'entends tous les jours de semblables expressions. Songez donc à un fabricant de sulfure de carbone parlant avec autant de satisfaction de sa fabrication ; je puis affirmer qu'aucun autre procédé soit aussi exempt d'ennuis.

J'ai visité, en Sicile, une usine travaillant avec 48 cornues et 35 ouvriers. Cette usine produisait 10 000 livres de sulfure de carbone par 24 heures. On peut se figurer les désagréments qu'entraînait la manipulation de ces cornues, en songeant que l'on devait fréquemment en ouvrir la partie supérieure, d'où se dégageaient des flots d'acide sulfureux, pour en retirer les cendres. J'ajouterai qu'une seule de ces cornues exige plus de soins qu'un four électrique de production supérieure à leur production totale. Ce contraste nous permet d'apprécier la valeur des deux procédés.

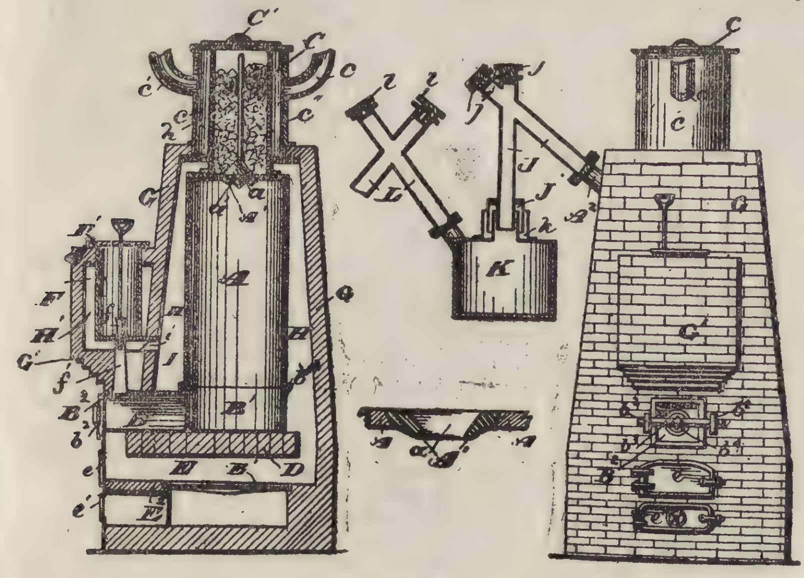


Fig. 3.
Cornue primitivement employée pour la fabrication du sulfure de carbone.

La figure ci-dessus représente les cornues que j'employais, autrefois, dans cette usine. Le fond est

muni d'une ouverture par laquelle nous retirions les cendres tous les 10 ou 15 jours. L'opération se pratiquait sur les cornues encore chaudes. Elle nous faisait perdre environ 12 heures et était fort désagréable ; mais ce n'était encore rien en comparaison de la méthode sicilienne dont nous venons de parler. Avec le four électrique, le nettoyage se fait par an, sans difficulté aucune, après refroidissement.

Lorsque le four est en pleine marche, on fait tomber le charbon de bois, par une ouverture placée au sommet du four, sur une trémie obturée par un entonnoir, semblable à celles des hauts-fourneaux. Dès qu'il se produit un vide dans la cuve sous la trémie, on bascule le chargeur qui contient environ 32 boisseaux, puis on le regarnit. La nouvelle charge qu'on y a placée, s'échauffe plus ou moins, ce qui évite l'introduction de matières froides dans le four.

Nous avons fait de nombreuses tentatives durant 3 ans, pour substituer le coke au charbon de bois, mais sans succès.

L'alimentation en soufre, à la périphérie du four, se fait de même par des trémies. Pour maintenir les conditions de marche les plus favorables, il faut que ces espaces soient pleins. Si la puissance électrique est proportionnée à la production du four, il faudra introduire du soufre à mesure qu'il se produira de la place.

Fig. 4.

Four muni d'électrodes en charbon concassé, et pourvu d'une trémie de chargement.

Dans les conditions où nous travaillons actuellement, nous pouvons produire 14 000 livres par 24 heures, avec un seul de ces fours ; mais avec ce régime, il nous est impossible de maintenir les espaces périphériques complètement pleins de soufre et de réaliser, par suite, les conditions de marche du four qui seraient les plus favorables, si nous disposions de l'énergie nécessaire. Un four de cette dimension peut parfaitement produire 25 000 livres en 24 heures. Il serait très intéressant de noter la température de l'enveloppe pendant une pareille production. Nous avons toujours constaté que plus la production était importante, plus elle se faisait économiquement et plus les parois restaient froides. Si, pour une production de 14 000 livres, la température maxima des parois extérieures est de 64° C. nous sommes en droit de supposer que pour une production de 25 000 livres, le même four tendra à fonctionner dans les conditions idéales ; c'est-à-dire que ces parois se maintiendront à une température égale, ou à peine supérieure, à celle de l'air ambiant. Il serait très désirable d'arriver à ce résultat et je crois que l'on peut espérer le succès dans cette voie. Il est peut-être intéressant de décrire les différentes pièces de contact entre les électrodes en charbon et les barres d'aluminium communiquant avec elles à l'extérieur du four.

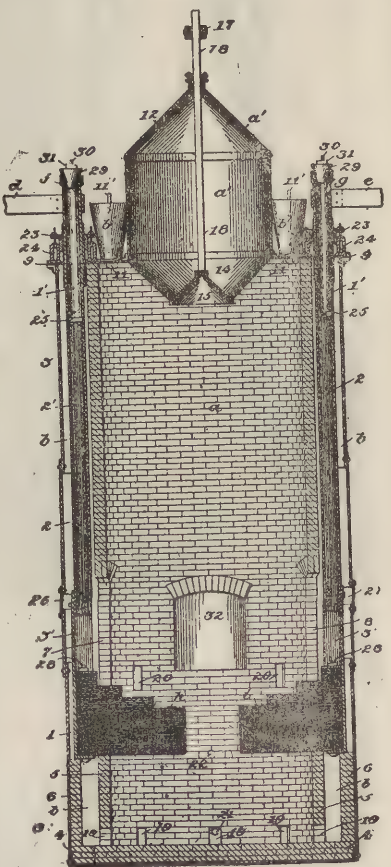


Fig. 5.

Petit four avec ses électrodes.

La figure 4 représente un autre modèle de four. Il est formé par une cheminée ou un tube métallique revêtus d'un garnissage de carbone On introduit le charbon en morceaux par le haut du four et à mesure de sa consommation. Le courant passe entre la garniture de carbone et le bord du four On peut aussi introduire le charbon au centre même du four en le chargeant en S. Cette dernière méthode d'alimentation est toute indiquée, la portion la moins résistante du circuit se trouvant toujours vers le fond du four. Les conduits traversent la paroi du four en un point plus élevé de celle-ci que les autres électrodes, mais de la même façon. Cet aménagement constitue une électrode qui se renouvelle d'elle-même d'une façon continue.

La figure 5 représente encore une autre forme d'électrodes intermédiaires ; elle participe des deux

genres d'électrodes que nous venons de décrire. Les électrodes de charbon, en forme d'escalier, sont représentées au bas du four. L'électrode intermédiaire, en forme de boîte, s'élève jusqu'au haut du four ; là, elle est jointe à une conduite cylindrique, traversant le dôme du four à travers une boîte à étoupes. Des barres d'aluminium la réunissent à la dynamo. C'est par cette conduite que l'on introduit les morceaux de charbon ; ils vont se déverser au bas du four, où ils recouvrent complètement les électrodes qu'ils protègent, en se renouvelant continuellement.

Ce four a pour but de constituer un appareil maniable et de dimensions réduites quoique très efficace. Les parois sont doublées d'amiante ; à l'intérieur se trouve une garniture en briques, de petites dimensions qui laissent un espace libre entre leur face extérieure et la paroi du four. On introduit le soufre broyé dans cet espace périphérique ; il fond sous l'influence de la chaleur rayonnant de l'intérieur et il coule jusqu'au bas du four, dans lequel il pénètre par plusieurs orifices. L'alimentation en charbon de bois se fait par la trémie décrite à propos des autres modèles. Ce four aura 8 à 10 pieds de diamètre et 18 à 20 de haut; il devra produire 5 000 livres par 24 heures d'une façon très économique. On pourra pousser la production jusqu'à 10 000 livres par 24 heures sans inconvénient et même avec avantage. Les électrodes sont au nombre de 2 ; en plus grand nombre elles prendraient une place qu'il est plus avantageux de réserver aux matériaux réagissant.

Les morceaux de charbon remplissent évidemment ici les mêmes fonctions que dans les autres fours.

Les douilles dans lesquelles sont enchâssées les électrodes sont faites d'une pièce différente de celle qui les fixe à l'extérieur du four, de façon à pouvoir facilement détacher et remplacer ces pièces, en cas de détérioration. L'expérience a montré que ces douilles sont suffisamment résistantes et qu'elles n'exigent pas de fréquentes réparations.

Bien que ce four ait été projeté spécialement pour une faible production, sa construction repose sur des principes qui s'appliqueraient très avantageusement à une construction de plus d'importance.

Dans la plupart des fours électriques les électrodes de charbon constituent une lourde dépense ; il n'en est rien ici. Le charbon broyé, qui est meilleur marché que le charbon des électrodes se porte en avant de celles-ci par suite de l'aménagement four ; il subit toute l'attaque, protégeant les matériaux plus coûteux.

Le coût de l'installation des charbons dans un grand four à 4 électrodes est de 175 dollars ; mais ils durent un an, et plus, sans changement et fabriquent plus de 2 000 000 de livres de produits.

Cette combinaison de charbons fixes et de charbons mobiles, à l'intérieur même du four, supprime l'obligation de déplacer une électrode à travers les parois du four et rend l'isolation permanente.

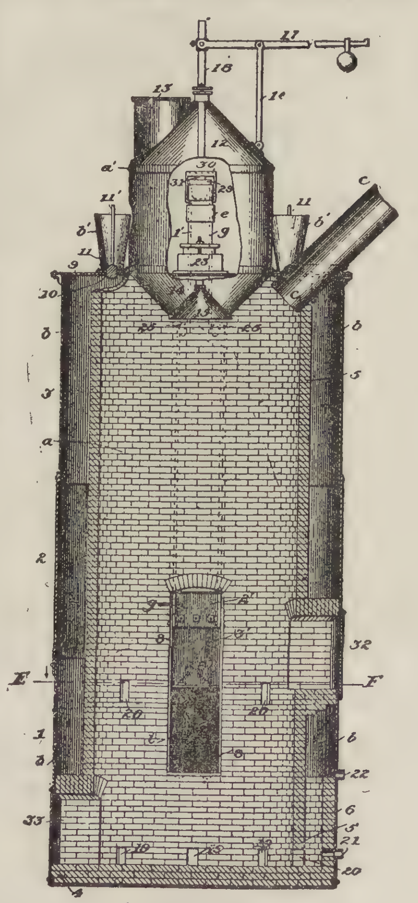


Fig. 6.
Four avec trémie de chargement et espace périphérique pour le soufre.

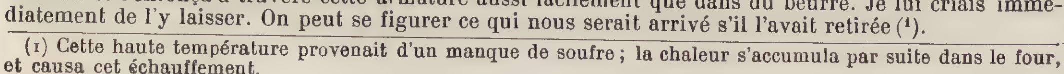
Le four électrique à 4 électrodes et à courant biphasé présente à mon avis de nombreux avantages. Nous faisons d'habitude passer le courant directement au travers de la masse, d'une électrode, à l'autre placée en face ; mais, lorsque nous le voulons, nous pouvons aussi le faire passer entre les électrodes voisines pour calciner et fondre les piliers qui pourraient se former et les parties du mélange qui se seraient arrêtées dans la descente. On évite ainsi toute obstruction et toute progression irrégulière des matériaux. Les électrodes concentrent ainsi plus complètement la chaleur dans la zone chaude du four. Elles sont placées directement en circuit avec la dynamo sans transformateur ; le courant se règle par le champ magnétique et les rhéostats d'excitation avec une facilité qui nous donne entière satisfaction.

Je ne crois pas que la température à l'intérieur du four à sulfure de carbone dépasse 1 000° Fahrenheit, ou tout au plus 1 500°. J'ai tendance à considérer une température comprise entre ces 2 points comme la température pratiquement constante de l'intérieur.

Je me permets de traduire ma pensée en appelant cette température la température d'ébullition de la réaction. Pour un four électrique, c'est une température relativement basse.

Selon les matériaux mis en réaction, la température constante réalisée peut être plus ou moins haute. On peut se demander s'il serait possible de faire marcher un pareil four à une température très élevée, en maintenant la charge en fusion ou si l'on ne s'exposerait pas à distiller les matières volatiles avant d'avoir atteint cette haute température. Nous en avons fait l'expérience avec le premier four de 4 pieds de diamètre, décrit plus haut

L'armature extérieure en acier fut amenée si près de son point de fusion, qu'un de mes hommes, avant que j'ai pu me rendre compte de son intention saisit une barre d'acier de 16 pouces de longueur environ et l'enfonça à travers cette armature aussi facilement que dans du beurre. Je lui criais immédiatement de l'y laisser. On peut se figurer ce qui nous serait arrivé s'il l'avait retirée [1].



(1) Cette haute température provenait d'un manque de soufre ; la chaleur s'accumula par suite dans le four, et causa cet échauffement.

On appliquera bientôt sans doute ces principes à d'autres préparations et surtout à celles où l'une des matières premières possède un point de fusion bas et une grande fluidité comme le soufre. On rencontre de sérieuses difficultés dès que l'on essaye de traiter des substances solides peu fusibles ; mais je ne désespère pas d'arriver à les tourner. Il faudra, en tous cas, opérer sur une très grande échelle, car les corps solides exigent beaucoup de place pour se mouvoir ; il sera même probablement nécessaire d'avoir recours à un procédé mécanique pour faciliter leur déplacement.

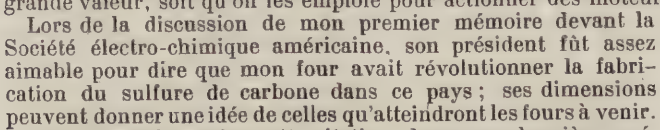
Fig. 7.
Sommet du four avec électrodes et canaux pour le soufre.

Supposons que l'armature extérieure soit maintenue à la température ambiante grâce à la garniture qui arrête la chaleur rayonnant du centre ; je crois que cette condition idéale pourrait être réalisée avec des fours d'une puissance suffisante. Si l'on y arrive, il est évident que cette condition pourra aussi être réalisée avec des matériaux à point de fusion beaucoup plus élevé que le soufre ; l'emploi de ces fours s'étendra rapidement à d'autres préparations et leurs dimensions seront aussi beaucoup augmentées.

A ce sujet, il est très intéressant de rappeler l'accroissement continuel de la contenance des hauts fourneaux ; on remarquera que 9 des hauts fourneaux construits durant les six premiers mois de l'année ont une capacité totale égale à toute la production de fonte des Etats-Unis en 1886. A cette date, elle provenait de 400 hauts fourneaux. En outre, des 9 hauts fourneaux construits cette année, 2 sont de dimensions telles, que 7 fours semblables pourraient produire plus de fonte que ne le firent les 400 fourneaux fonctionnant en 1886. Il est cependant probable que les hauts fourneaux n'ont pas encore atteint leurs plus grandes dimensions.

Le haut fourneau est, sans doute, le four le plus économique ; mais le chauffage inutile de l'azote et le rayonnement, très important, entraînent une grande perte de chaleur. On n'arrive cependant pas à récupérer la chaleur rayonnante aussi facilement qu'avec le four électrique ; s'il y a des avantages très marqués à augmenter les dimensions des hauts fourneaux, il y en a encore bien plus à augmenter celles des fours électriques.

Il faut avouer que la plupart des fours électriques construits jusqu'ici étaient fort peu économiques et comportaient un grand gaspillage de chaleur rayonnante ; malgré ces restrictions, le four électrique aborde continuellement de nouveaux domaines et finira sans doute par atteindre une perfection dépassant de beaucoup celle des hauts fourneaux les mieux construits. Les gaz des fours électriques ont été généralement négligés. On se rend facilement compte, qu'avec un four électrique construit sur les principes que j'ai exposés, il devient possible d'utiliser tous les gaz produits ; comme on n'y introduit pas d'azote les gaz seront très riches et de grande valeur, soit qu'on les emploie pour actionner des moteurs à gaz, soit comme source de chaleur.



Lors de la discussion de mon premier mémoire devant la Société électro-chimique américaine, son président fût assez aimable pour dire que mon four avait révolutionner la fabrication du sulfure de carbone dans ce pays ; ses dimensions peuvent donner une idée de celles qu'atteindront les fours à venir.

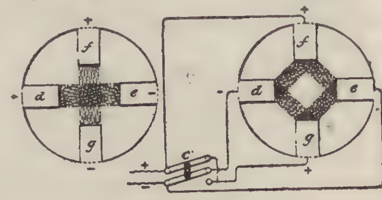


Fig. 8.

Puis-je aussi prendre cette citation dans mon deuxième mémoire présenté à la même Société lors du premier congrès des chutes du Niagara :

« Avec un four construit sur ce modèle et une source d'éner-
« gie électrique appropriée j'aurais moins de peine, étant donné
« mon expérience actuelle, pour construire un four électrique
« capable de surpasser le plus grand haut fourneau existant que je n'en ai eu pour construire le four
« qui fonctionne maintenant et qui a 16 pieds de diamètre et 41 de haut. »

Je désirerais achever cet exposé en citant un extrait d'un autre mémoire que j'ai eu l'honneur de lire devant le Congrès international de chimie appliquée, à Berlin, en 1903 :

« Le renouvellement des électrodes dans l'intérieur du four se fait de lui-même ; le conducteur est
« fixé dans la paroi du four (dont il est isolé) d'une façon qui est simple et permanente. Grâce à cette
« construction, on peut aussi, soit renforcer les électrodes mobiles, soit diminuer leur conductibilité en
« introduisant des matériaux peu conducteurs, soit encore introduire d'autres matériaux que l'on vou-
« drait faire réagir.

« On a ménagé un trou de coulée pour l'enlèvement des produits fondus.

« De cette façon, tous les produits se rapprochent graduellement de la zone chaude du four et entrent
« en réaction dans les meilleures conditions possibles, les produits fondus ou les substances résiduelles
« cheminent vers le bas, les produits gazeux s'élèvent vers le gueulard en abandonnant leur chaleur
« aux matériaux qui descendent. Ces produits gazeux se rendent finalement au condenseur par le tube
« représenté au sommet du four.

« Notre four permet d'obtenir la température convenant à chaque réaction (très haute, très base ou
« quelconque entre ces deux extrêmes) et de la maintenir, sans variation, pendant des jours, des se-
« maines et même des mois, avantages qu'apprécieront tous les fabricants.

« Les matériaux, une fois introduits dans le four descendent et fondent avec une régularité parfaite « très avantageuse au point de vue économique. L'opérateur éprouve par suite un sentiment de pro« fonde satisfaction, qu'aucune pertubation ne vient contrarier. Il se rend d'ailleurs très facilement « compte de tout ce qu'il se passe. C'est un encouragement et un stimulant pour ses tentatives qui « l'enthousiasment plus qu'elles ne lui causent de peine.

« La plupart des fours électriques gaspillent plus de chaleur qu'ils n'en consomment ; dans le nôtre, « cette perte est réduite au minimum. Toutes les opérations se passent en un vase clos protégé de tout « excès de chaleur et capable de durer des années, sans altération notable. La garniture intérieure ne « demande, après une marche de plusieurs mois, que des réparations insignifiantes. Notons encore, « après tous ces avantages, que les dimensions du four ne seront limitées que par les débouchés des « produits ainsi que par la quantité de matières premières et d'énergie électrique disponibles. Il n'y a « plus lieu maintenant de fabriquer du sulfure de carbone dans des fours minuscules ; on peut obtenir « une abondante production très facilement et très économiquement, ce qui contribuera certainement à « répandre l'usage de ce four.

« Comme preuve des avantages que présente un grand four, nous mentionnerons qu'un appareil de « 10 pieds de diamètre et de 23 de hauteur peut fonctionner pendant un mois ou cinq semaines au « plus, sans interruption, tandis que le four de 16 pieds sur 41 peut servir durant plusieurs mois de « suite ; un four, surpassant le plus grand haut fourneau existant, présenterait sans doute des avan« tages correspondant au point de vue économique et spécialement à celui de la main-d'œuvre.

« Nous avons fabriqué dans ce four 15 000 livres en 24 heures ; avec une plus grande consommation « d'énergie électrique dans le même four, on pourrait porter cette production à 25 000 livres pour le « même temps.

« On peut dire que, plus le four est grand, plus son maniement devient facile ; il est probable que « toute opération qui peut se faire au creuset pourrait s'effectuer dans cette construction sur une grande « échelle avec une facilité surprenante. »

Revenant maintenant à notre assemblée du « Franklin Institute », je puis dire que, par suite du marché limité du sulfure carbone, nous ne pourrions vendre tout ce que nous sommes susceptibles de produire. A l'heure actuelle, d'autres fours plus grands que ceux en usage n'auraient pas de raison d'être. Mais si le marché du sulfure de carbone était aussi important et aussi constant que celui de la fonte, les dimensions des fours à venir ne seraient limitées que par les débouchés de leurs produits et par la quantité d'énergie électrique disponible.

Dosage électrolytique du bismuth

Par **MM. J. Metzger** et **H.-T. Beans**

(*Journal of the American Chemical Society*, vol. XXX, n° 4, p. 389.)

On a beaucoup écrit sur le dosage électrolytique du bismuth, et beaucoup d'électrolytes ont été proposés. Sans vouloir nous livrer à une discussion étendue des mémoires publiés sur la question, les difficultés que l'on a presque toujours à surmonter, peuvent se résumer ainsi : quand une solution de bismuth est électrolysée, il se dépose non seulement du bismuth métallique sur la cathode, mais aussi fréquemment du peroxyde de ce métal à l'anode, aussi a-t-on suggéré de peser les deux électrodes pour chaque analyse. De plus le métal déposé est en général noir et spongieux, et dans les cas où il est nécessaire d'avoir des résultats précis, il faut le laver et le sécher avec le plus grand soin, pour ne pas en perdre. Dans le cas où l'on a affaire à des quantités relativement considérables de bismuth, on a recommandé la méthode de l'amalgame proposé par Vortmann (*Bes.*, XXIV, 2749) ; dans cette méthode, on ajoute au bain une quantité de sel de mercure, et on pèse l'amalgame, le poids de bismuth se détermine par différence ; il faut prendre quatre fois plus de mercure que de bismuth.

La méthode décrite dans ce mémoire, ne présente pas les difficultés que l'on rencontre dans les méthodes précédentes ; le métal se dépose en masses compactes adhérentes, capables d'être séchées et lavées sans chance de perte, il ne se forme pas non plus de peroxyde à l'anode.

Lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à une solution de nitrate de bismuth, il n'y a pas de précipitation par hydrolyse, même dans le cas d'une grande dilution, le même résultat peut s'obtenir en éliminant tout l'acide nitrique libre, par addition d'hydrate de sodium jusqu'à réaction alcaline, et redissolvant l'hydrate de bismuth précipité par l'acide acétique, l'opération ayant lieu à froid. L'addition d'acide borique au bain influe aussi sur la nature du dépôt, et de plus amène rapidement la dissolution totale de l'hydrate sans emploi de quantités considérables d'acide acétique.

Comme base d'expérimentation, une solution de bismuth fut préparée, en dissolvant du nitrate de bismuth pur, dans de l'eau contenant 25 centimètres cubes d'acide nitrique concentré par litre, la solution fut ensuite étalonnée gravimétriquement.

La manière d'opérer a été la suivante pour tous les cas : a une quantité connue d'une solution de phénolphtaléine, a été ajoutée goutte par goutte, jusqu'à réaction alcaline, une solution d'hydrate de sodium, le précipité formé était redissous dans l'acide acétique et 2 grammes d'acide borique ajoutés.

La solution était diluée, chauffée à 70-80° et électrolysée. L'appareil employé est une modification de celui de Gooch et Medway (*Ann. Am. J. Sc.*, 4, 15, 320), comportant une cathode rotative. Le cylindre, tronc conique de platine formant la cathode était relié à l'axe par un bouchon de caoutchouc, recouvert de fils de platine fins formant contacts, et avait une surface utile de 40 centimètres carrés, la vitesse de rotation a toujours été de sept cents tours par minute. Le tableau suivant indique les conditions expérimentales.

Dans les expériences 19 à 25 inclusivement, la quantité d'acide acétique ne redissout pas complètement le précipité, mais après addition d'acide borique la solution devient parfaitement claire, dans les expériences 19, 21 et 25, où n'a pas été employé d'acide borique, la solution légèrement opalescente a été électrolysée ; pendant l'opération, elle devient parfaitement claire.

Numéros de l'expérience	C.c. d'acide acétique à 50 % ajoutés	Acide borique en grammes	Volume	DN_{40}	Voltage	Température	Temps en heures	Quantité de Bi prise	Quantité de Bi trouvée	Erreur
1	20	2	250	0,2-0,15	2,1 -2,8	74-79	3/4	0,03936	0,0391	— 0,00046
2	20	2	250	0,2-0,175	1,9 -2,75	75-79	1 1/4	0,0989	0,0990	+ 0,0001
3	20	2	250	0,2-0,15	1,9 -2,8	72-75	1 1/2	0,0989	0,0990	+ 0,0001
4	20	2	250	0,2-0,17	1,9 -2,75	63-77	1 1/4	0,0989	0,0989	—
5	20	—	250	0,2-0,15	1,9 -2,7	74-78	1 1/4	0,0989	0,0989	—
6	20	2	250	0,2-0,15	1,9 -2,65	74-83	1 1/4	0,0989	0,0987	— 0,0002
7	20	2	250	0,2-0,15	1,85-2,74	72-77	1 1/4	0,0989	0,0989	—
8	20	—	250	0,2-0,125	1,8 -2,6	77-79	1 1/4	0,0989	0,0986	— 0,0003
9	20	2	250	0,2-0,02	1,9 -2,8	75-78	1 1/4	0,0989	0,0984	— 0,0005
10	20	2	250	0,2-0,17	1,85-2,75	76-78	1 1/4	0,0989	0,0992	+ 0,0003
11	20	2	250	0,2 0,17	1,8 -2,72	76-79	1 1/4	0,0989	0,0992	+ 0,0003
12	20	2	250	0,2-0,17	1,8 -2,64	77-88	1 1/4	0,0989	0,0991	+ 0,0002
13	20	—	250	0,2-2,175	1,8 -2,4	75-78	1 1/4	0,0989	0,0990	+ 0,0001
14	20	2	250	0,2-0,175	1,8 -2,7	73-77	1 1/4	0,1978	0,1981	+ 0,0003
15	20	2	250	0,2-0,16	1,8 -2,6	76-77	1 1/4	0,1978	0,1979	+ 0,0001
16	20	2	250	0,2-0,16	1,8 -2,55	73-78	1 1/4	0,1978	0,1978	—
17	20	2	250	0,2-0,17	1,77-2,55	70-80	1 1/4	0,1978	0,1980	+ 0,0002
18	20	—	250	0,2-0,175	1,75-2,37	75-81	1 1/3	0,1978	0,1984	+ 0,0006
19	30	—	250	0,2-0,16	1,8 -2,45	70-78	2 1/4	0,3956	0,3962	+ 0,0006
20	30	2	250	0,2-0,175	1,75-2,5	70-78	2 1/4	0,3956	0,3953	— 0,0003
21	30	—	250	0,2-0,15	1,7 -2,42	73-79	3 1/4	0,3956	0,3955	— 0,0001
22	30	2	250	0,2-0,16	1,75-2,55	74-70	2 1/4	0,3956	0,3958	—
23	30	2	250	0,2-0,175	1,72-2,45	74-79	2 1/4	0,3956	0,3957	+ 0,0001
24	30	2	250	0,2-0,175	1,75-2,50	78-79	2 1/3	0,3969	0,3968	— 0,0001
25	30	—	250	0,2-0,175	1,76-2,55	75-80	3 1/2	0,3969	0,3969	—

La variation dans le voltage pendant l'électrolyse constitue un parfait indicateur pour le dosage ; le voltage reste constant jusqu'à ce que tout le bismuth ait été déposé, sauf les dernières traces de ce métal, il passe alors par un maximum et redevient constant, l'électrolyse doit alors être continuée 5 ou 10 minutes après ce moment. Dans le tableau ci-dessus les voltages sont ceux du début et de la fin. Le tableau suivant donne l'expérience 16 en détail et rend tout ceci plus clair :

Heures		Voltage	Température	Heures		Voltage	Température
2h,57'	0,2	1,8	73	3h,45'	0,18	2,1	78
3h, 0',5"	0,2	1,8	75	3h,50'	0,175	2,4	78
3h,20'	0,2	1,8	76	3h,55'	0,175	2,5	78
3h,35'	0,2	1,8	78	4h,00'	0,160	2,55	78
3h,43'	0,19	2,0	78	4h,05'	0,160	2,55	78

L'action de l'acide acétique sur le métal déposé est si lente qu'il n'est pas nécessaire de siphoner tout le liquide à la fin de l'expérience, il faut simplement substituer un vase plein d'eau sans interrompre ni le courant ni l'appareil de rotation.

On détache alors la cathode, on la lave à l'alcool et à l'éther, on la fait sécher et on la pèse après l'avoir laissé 10 minutes sur la balance. Pour éliminer les erreurs pouvant résulter de variations atmosphériques, le poids de la cathode était pris immédiatement après dissolution du métal déposé par immersion dans l'acide nitrique, lavage, dessiccation, etc., comme ci-dessus.

Dans toutes les expériences du premier tableau, la surface cathodique utilisable était de 40 centimètres carrés ; avec une électrode de plus de 100 centimètres carrés, nous avons obtenu :

Numéro de l'expérience	Acide acétique à 50 %	Acide borique	Volume	DN_{100}	Voltage	Température	Temps	Métal pris	Métal trouvé	Erreur
26	30 c. c.	2 gr.	350	0,5-0,17	1,9-2,5	78-80	1 h. 1/2	0,3969	3972	+ 0,0003

Avec cette électrode le courant doit être réduit à 0,2 amp. au moment où le voltage s'accroit.

Comme ce dernier tableau le montre, les résultats sont précis sans emploi d'acide borique, le métal se dépose en masses compactes, brillantes, jusqu'au moment où le voltage monte, c'est-à-dire qu'il ne reste plus que de très petites quantités de bismuth en solution. A ce moment s'il n'y a pas d'acide borique, les dernières traces se déposent en grains très adhérents et un peu plus noirs que le reste, mais si le bain contient de cet acide, le dépôt est uniforme jusqu'à la fin, formant une masse polie, compacte adhérente ayant la couleur caractéristique du métal. Pas une fois au cours des expériences nous n'avons trouvé trace de peroxyde à l'anode, parfois au début, il y avait une légère teinte jaune à l'anode au commencement de l'opération, mais elle disparaissait rapidement. Après chaque analyse, le bismuth était recherché dans la solution, et jamais il n'en fut trouvé.

ALCALOÏDES

Contribution à la connaissance des alcaloïdes du strychnos : Oxydation de la brucine et de la strychnine par une nouvelle méthode

Par **Hermann Leuchs.**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XLI, p. 1711-1720 ; XXIII, 4, **1908.**)

Tandis que, pour la plupart des alcaloïdes, le dédoublement par oxydation a fourni les indications importantes sur la constitution, l'on n'a pas réussi jusqu'à présent, dans le cas de la brucine et de la strychnine, à conduire cette oxydation de façon à isoler des produits cristallisés et homogènes, si ce n'est en quantités insignifiantes. Abstraction faite naturellement des substances formées par une décomposition profonde de la molécule. Aussi n'a-t-on étudié et caractérisé chimiquement aucun des composés peu nombreux que l'on a décrits comme produits d'oxydation de la strychnine et de la brucine. C'est ce qui a lieu particulièrement pour un acide cristallisé. $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{4}$ que Hansenn (1) aurait préparé à partir des deux alcaloïdes, et par l'obtention duquel, cet auteur a cru démontrer dans la brucine et dans la strychnine la présence d'un radical commun $C^{15}H^{1}\,Az^{2}O^{2}$. Cependant comme J. Tafel (2) n'a pas pu préparer cet acide suivant les indications de Hansenn, son existence est douteuse.

On ne citera ici qu'un seul acide, qui n'est d'ailleurs pas un produit d'oxydation pur, mais a subi en même temps une substitution de groupes nitrés. Par l'action de l'acide nitrique à 20 $^0/_0$ et bouillant sur la strychnine, J. Tafel (3) a obtenu l'acide cristallisé $C^{10}H^{5}Az^{3}O^{8}$ qui renferme deux groupes nitrés et un carboxyle et a été décrit comme acide dinitrostrycholcarbonique. Les insuccès constatés dans l'oxydation des alcaloïdes sont dus à ce que les alcaloïdes, comme leurs produits d'oxydation, sont très sensibles aux agents oxydants.

La méthode que j'ai utilisée consiste à faire l'*oxydation par le permanganate de potassium en solution acétonique*. Elle permet d'opérer avec les alcaloïdes libres et d'employer une température aussi basse que l'on veut. Il faut de plus noter que les produits d'oxydation acides formés se précipitent insolubles à l'état de sels de potassium et sont ainsi soustraits à l'action ultérieure de l'agent oxydant.

Il y a 7 ans que Franz Sachs (4) a attiré l'attention sur la solubilité du permanganate de potassium ; l'observation de cette propriété faite par Péan de Saint Gilles (5) était restée assez inaperçue. Sachs (4) a aussi utilisé cette propriété de permanganate dans sa méthode de préparation par oxydation des aniles des cyanures d'acides.

J'ai ainsi obtenu à partir de la brucine et de la strychnine, avec un rendement de 25 $^0/_0$ qui pourra être encore augmenté, des acides bien cristallisés et certainement homogènes. Par une oxydation un peu plus faible, j'ai pu obtenir avec la brucine un deuxième acide dans une proportion de 5 $^0/_0$; j'ai observé également pour la strychnine la formation d'un deuxième acide analogue (quantité 1 $^0/_0$) qui n'a pas pu être préparé jusqu'à présent avec un meilleur rendement par suite de difficultés techniques.

La formule du premier acide fourni par la brucine et désigné sous le nom d'*acide brucinonique*, est $C^{28}H^{24}O^{8}Az^{2}$ celle de l'*acide strychninonique* correspondant à la strychnine est $C^{21}H^{20}O^{6}Az^{2}$; ces deux formules se distinguent de celles des alcaloïdes correspondants par une teneur de O^{4} en plus et de H^{2} en moins.

L'oxygène a été par suite employé à former deux carboxyles, sans doute par rupture d'une double liaison :

$$\begin{matrix} H & & H \\ | & & | \\ -C & = & C- \end{matrix}$$

car les deux acides possèdent *deux carboxyles* ; l'un est neutralisé par l'azote basique, tandis que l'autre donne au composé le caractère fortement acide. Par suite, ces acides donnent aussi deux sortes d'éthers : un mono-éther neutre et un diéther basique, qui donne des sels avec les acides.

En ce qui concerne l'hydrogène enlevé par oxydation, les recherches ont montré qu'une seule hypothèse est possible celle de la transformation d'un groupe :

$$>C<^{H}_{OH}$$

en un groupe cétonique. On sait par les travaux de J. Tafel (6) qu'il y a dans la brucine et la strychnine

(1) *Berichte d. D. Chem. Ges.*, XVII, 2849 ; **1884** ; XVIII, 777 et 1917 ; **1885** ; XX, 453 ; **1887.**
(2) *Ann. d. Chem.*, CCCI, 297 ; CCCIV, 36.
(3) *Ann. d. Chem.*, CCCI, 336.
(4) *Berichte d. D. Chem. Ges.*, t. XXXIV, p. 497 ; **1901.**
(5) *Ann. Chim. phys.*, (3), LV, 374 ; **1858.**
(6) Voir J. Schmidt. — *La chimie des alcaloïdes.*

un atome d'oxygène à l'état d'amide > Az — CO et dans la brucine deux atomes d'oxygène à l'état de métoxyles. Mais il reste encore un atome d'oxygène dont la fonction n'est pas connue, et que Tafel [1] considère comme appartenant vraisemblablement à une fonction éther-oxyde. A mon avis cet oxygène doit appartenir à une fonction *alcool secondaire* et les acides formés par oxydation doivent être des *acides cétoniques*, ce qu'indique aussi le nom qui leur a été donné. L'*acide brucinonique*, le seul étudié jusqu'à présent, réagit en effet avec l'amalgame de sodium, l'hydroxylamine et la semicarbazide et l'étude ultérieure des produits obtenus tranchera la question de la présence du groupe cétonique.

Les formules des acides isolés en plus faible quantité diffèrent vraisemblablement de celles indiquées précédemment par 2 H en plus : elles correspondent à $C^{23}H^{26}O^{8}Az^{2}$ et $C^{21}H^{22}O^{6}Az^{2}$ et les acides ont par suite été désignés sous les noms d'*acide Dihydro-brucinonique* et d'*acide Dihydro-strychninonique*. Ils doivent aussi renfermer deux carboxyles, mais à la place du groupe cétonique ils doivent posséder encore le *groupe alcool*. Leur formation dans une oxydation modérée et leur disparition dans une oxydation plus profonde le démontrent. Les relations des deux sortes d'acides peuvent être établies par leur transformation réciproque par oxydation et réduction.

Enfin je dois signaler que dans l'oxydation la brucine et la strychnine se comportent d'une façon analogue, comme on l'a déjà observé plusieurs fois.

Je me réserve l'étude ultérieure de cette méthode d'oxydation et son emploi pour les produits de transformation des alcaloïdes du strychnos.

Oxydation de la brucine

I. — Dans une solution de 20 grammes de brucine anhydre dans 500 centimètres cubes d'acétone, à 0° et maintenue à cette température pendant la réaction, on a ajouté, en 3 portions, dans le cours d'une heure, 27 grammes de permanganate de potassium finement pulvérisé. Cette quantité correspond à 10 équivalents d'oxygène. La réaction se fait assez rapidement et avec dégagement de chaleur ; il se forme un précipité foncé, formé de bioxyde de manganèse et de sels de potassium d'acides organiques. Lorsque la coloration du permanganate ajouté en dernier lieu a disparu, on filtre, on lave avec de l'acétone et on essore. La solution acétonique claire est distillée ; le résidu renferme une petite quantité d'alcaloïde non transformé (en général 0,5 à 1 gramme). L'acétone distillée peut servir pour une nouvelle opération.

Pour extraire les sels de potassium on a agité le précipité dans un flacon avec 300 centimètres cubes d'eau, en ayant soin de le diviser à l'aide de perles de verre.

Après essorage et lavage du précipité de manganèse, j'ai agité la solution, qui avait une réaction alcaline, avec 2 à 3 fois son volume de chloroforme, qui extrait avec d'autres corps aussi de la brucine inaltérée (environ 1 à 2 grammes). Au liquide alcalin on a ensuite ajouté une quantité d'acide équivalente au permanganate employé et les acides mis en liberté, peu solubles et huileux ont été extraits de la couche aqueuse par quatre épuisements avec du chloroforme. La solution chloroformique a été évaporée sans dessiccation préalable. Le résidu amorphe, brunâtre, a été dissous dans l'eau bouillante : il s'est précipité par refroidissement en masse huileuse ; il se comporte de même par dissolution dans l'éther acétique. Mais si l'on emploie les deux solvants simultanément, on obtient des cristaux incolores, en notable proportion, tandis que les impuretés brunes restent en solution dans l'éther acétique. Le rendement en acide bien cristallisé s'est élevé dans différents essais à 4-4,6 gr. ce qui correspond à 20-23 $^0/_0$ de la brucine employée ; en tenant compte de l'alcaloïde retrouvé, dont la quantité n'a pas été déterminée exactement, et de ce que retient le bioxyde de manganèse, le rendement se trouve encore majoré.

L'acide isolé, fusible à 175°, a été décrit ci-dessous sous le nom d'*acide brucinonique*.

II. — Dans ces recherches les conditions de l'oxydation sont restées les mêmes, sauf la quantité de permanganate qui a été diminuée. Elle était de 13,5 gr pour 20 grammes de brucine, c'est-à-dire 5 équivalents d'oxygène. La solution acétonique renfermait dans ce cas un peu plus de brucine inaltérée, à côté d'une faible quantité de bioxyde de manganèse colloïdal ; il en était de même de l'extrait chloroformique de la solution alcaline. Mais on a observé une réelle différence quand on a extrait avec du chloroforme la solution acide. Celui-ci a pris à la lumière incidente une coloration bleu violet, et par transparence une coloration rouge violet ; on a observé bientôt la séparation d'un corps solide, incolore, qui formait à la surface de séparation une émulsion ; ce qui rendait l'extraction difficile. Les extraits chloroformiques ont été abandonnés pendant la nuit, ainsi que la solution aqueuse, puis on a filtré les précipités qui s'étaient formés dans les deux. La quantité de cet acide était de 0,8 gr. à 1 gramme. Il différait de l'acide brucinonique et a été décrit plus tard sous le nom d'*acide dihydro-brucinonique*.

De la solution chloroformique on a pu encore extraire 1,5 gr. à 2 grammes d'acide fusible à 175°, de la même façon que ci-dessous. Je l'ai cependant obtenu tout de suite blanc en le faisant bouillir avec du noir animal pour enlever la coloration bleu gris. Ceci paraît entraîner de fortes pertes et peut-être la quantité d'acide était-elle plus grande.

La matière colorante passe en majeure partie dans l'éther acétique avec une coloration violette, mais je n'ai pas encore pu l'obtenir à l'état pur et cristallisé.

L'acide dihydrogéné a été d'ailleurs aussi obtenu quelquefois en petite quantité dans l'essai I. Dans ce cas il n'était pas possible de filtrer la solution chloroformique.

---

(1) *Ann. d. Chem.*, CCCI, 293.

Acide brucinonique : $C^{23}H^{24}O^{8}Az^{2}$.

Cet acide obtenu dans l'oxydation de la brucine en quantité prédominante, si ce n'est exclusive, a été purifié pour l'analyse par cristallisation dans l'eau bouillante ; 100 parties d'eau sont nécessaires. En maintenant pendant plusieurs heures à 0°, on précipite 9/10 de l'acide en petits prismes incolores, qui ne sont amenés que lentement à poids constant par dessiccation à l'air. Ceci doit bien être attribué à l'efflorence des cristaux et en fait la quantité d'eau perdue à 105° ne correspond à aucun rapport moléculaire déterminé.

Substance : 0,4292 gr. H^2O, 0,0256 gr. :

$C^{23}H^{24}O^{8}Az^{2} + 2\ H^{2}O$	Calculé	H^2O	7,30
$C^{23}H^{24}O^{8}Az^{2} + 1\ H^{2}O$	»	»	3,80
	Trouvé	»	5,97

Substance desséchée : 0,1712 gr. : CO^2, 0,3806 gr. ; H^2O, 0,079 gr. — Substance desséchée : 0,1612 gr. : CO^2, 0,3564 gr. ; H^2O, 0,0775 gr. — Substance desséchée : 0,1716 gr. : 9,4 c. c. d'azote (15°, 770 millimètres) :

$C^{23}H^{24}O^{8}Az^{2}$	Calculé	C.......	60,53	—	H.......	5,26	—	Az	6,15
	Trouvé	»	60,63	60,30	».......	5,13	5,34	»	6,47
$C^{23}H^{22}O^{8}Az^{2}$	Calculé	C.......	60,79	—	H.......	4,85	—	Az	6,18

L'acide exige pour se dissoudre presque exactement 1 équivalent de lessive de soude N/10 et peut être titré comme un acide monobasique en employant comme indicateurs de la phtaléine du phénol ou du tournesol. Avec le méthylorange il ne donne pas un virage net :

0,3059 gr. de substance desséchée ont neutralisé 6,7 c. c. de soude N/10, quantité calculée 6,7 c. c.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé en dissolvant l'acide dans la quantité calculée de soude N/10. Cette solution dévie à gauche la lumière de la raie D à 20° dans un tube de 1 décimètre.

Substance desséchée : 0,234 gr. ; poids total de la solution : 5,53 gr. ; teneur en $^0/_0$: 4,23 ; déviation — 2°,05.

Substance desséchée : 0,3 gr. ; poids total de la solution 6,96 gr. ; teneur en $^0/_0$: 4,31 ; déviation — 2°,05.

Substance desséchée : 0,296 gr. ; poids total de la solution 6,923 gr. ; teneur en $^0/_0$: 4,27 ; déviation — 2°,07.

On obtient ainsi :

	I	II	III
$\alpha_D^{20°}$ = ...	— 48°,5	— 47°,6	— 48°,5

L'acide brucinonique hydraté fond peu nettement à 175-180° (carr. 178-183°) ; l'acide desséché ou cristallisé dans l'alcool mixte faiblement à 225°, prend une teinte jaunâtre et fond vers 260° (carr. 2660°) avec dégagement de gaz et en brunissant. Cristallisé dans l'acide acétique, il fond aussi vers 260°. L'acide se dissout aussi facilement dans le carbonate de soude, mais non dans les acides étendus avec l'acide nitrique concentré il donne la même solution rouge que la brucine.

L'acide cristallisé est à peine soluble dans l'éther de pétrole, très peu dans l'éther, le toluène, le benzène, assez peu dans l'éther acétique, assez facilement dans l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique. Dans l'alcool bouillant, il se dissout dans la proportion de 1 $^0/_0$ et cristallise par refroidissement en petits prismes qui paraissent renfermer de l'alcool de cristallisation, qui est en partie éliminé par dessiccation à l'air.

0,1358 gr. de substance desséchée à l'air ont perdu à 105° 0,0106 gr. d'alcool (?) :

$C^{23}H^{24}O^{8}Az^{2} + C^{2}H^{6}O$	Calculé	C^2H^6O........	9,16	Trouvé........	7,8

Il faut enfin noter que l'acide a une saveur amère et qu'il n'est nullement vénéneux.

La solution de l'acide dans la soude N/10 précipite avec le sulfate de cuivre, le chlorure ferrique, le nitrate d'argent et l'acétate de plomb, elle ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum et le chlorure mercurique. Parmi ces sels le *sel de plomb* cristallise dans l'eau bouillante en petits prismes incolores, brillants.

Ether monoéthylique de l'acide brucinonique

3 grammes d'acide brucinonique cristallisé ont été chauffés avec 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique alcoolique à 3 $^0/_0$. Avant que la substance ne soit complètement dissoute, il se forme des cristaux du nouveau corps. Sa quantité était de 3,1 gr. après un court séjour dans la glace. Il ne renferme pas de chlore. Le rendement diminue si l'on continue l'ébullition plus longtemps, et l'on obtient alors par évaporation de l'eau-mère, un sirop renfermant de l'acide chlorhydrique, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui fournit avec le chlorure de platine un précipité très peu soluble et correspond au chlorhydrate de l'éther diéthylique de l'acide brucinonique.

L'éther a été purifié pour l'analyse par dissolution dans 35 volumes d'alcool absolu bouillant et séché à l'air.

Substance : 0,562 gr. ; perte à 105°, 0,0461 gr. d'alcool (?) :

$C^{25}H^{28}O^{8}Az^{2} + C^{2}H^{6}O$	Calculé	C^2H^6O	8,8	Trouvé........	8,20

Substance : 0,1700 gr. ; CO^2, 0,3842 gr. ; H^2O, 0,0907 gr. :

$C^{25}H^{28}O^{8}Az^{2}$	Calculé	C........	61,98	H	5,79
	Trouvé	»........	61,64	»	5,93

L'éther est très soluble dans le chloroforme, soluble dans l'acétone, assez soluble à chaud dans le benzène, l'acide acétique, l'éther acétique et aussi dans l'eau. Il n'est pas dissous à froid par le carbonate de sodium.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 130-132° avec dégagement de vapeurs (après dessiccation le point de fusion est aussi de 132°), et dans le benzène en tables hexagonales. La substance séparée de l'acide acétique fond à 162-162°.

Acide dihydrobrucinonique : $C^{23}H^{26}O^8Az^2$.

L'acide dihydrogéné cristallise le mieux dans l'acide acétique bouillant (120 parties). Ainsi purifié il a été soumis à l'analyse. A 105° il n'a pas perdu de son poids :

Substance : 0,1714 gr. ; CO^2, 0,3787 gr. ; H^2O, 0,0831 gr. Substance : 0,1660 gr. ; CO^2, 0,3657 gr. ; H^2O, 0,0837 gr. Substance : 0,1672 gr. ; CO^2, 0,3674 gr. ; H^2O, 0,0868 gr. Substance : 0,1865 gr. ; 9,4 c. c. d'azote (16°, 774 millimètres) :

$C^{23}H^{26}O^8Az^2$	Calculé	C.....	60,27	—	—	H.....	5,69	—	—	Az.....	6,11
$C^{23}H^{24}O^8Az^2$	»	».....	60,53	—	—	».....	5,26	—	—	».....	6,15
	Trouvé	».....	60,25	60,08	59,93	».....	5,39	5,60	5,77	».....	5,96
$C^{46}H^{50}O^{16}Az^2$	Calculé	».....	60,39	—	—	».....	5,48	—	—		

0,2915 gr. d'acide ont exigé pour la dissolution 6,6 c. c. de NaOH N/10, tandis que pour un équivalent le calcul indique 6,4 c. c. et pour le dosage avec la phtaléine ou le tournesol il a fallu 6,7 c. c.

Le premier de ces résultats écarte la formule doublée avec C^{46}, car la solution aurait dû exiger 3,2 c. c. L'analyse a permis de conclure que l'acide est la forme inactive de l'acide brucinonique et l'étude optique a paru le confirmer. Car l'acide dissous dans la soude N/10 (teneur °/₀ 4,3) n'a fourni dans un tube de 1 décimètre aucune déviation de la lumière de la raie D. Mais lorsqu'on a diminué la concentration par addition de lessive de soude — l'eau aurait agit de même, — on a observé, pour une concentration de 2,7 °/₀ environ, une rotation à droite de 0°,17 (+ 0°,03) correspondant à $\alpha_D = + 6°,3$, au contraire, une plus grande concentration augmente la déviation à gauche.

I. 0,917 gr. de substance, dissoute dans la quantité calculée de NaOHAz et d'eau (poids de la solution 5,14 gr. proportion 17,8 °/₀) donnent dans un tube de 1 décimètre une déviation de — 2°,59 :

α_D^{20} = environ.. — 14°,6

II. Avec 0,783 gr. de substance, 4,87 gr. de solution et une proportion de 16,1 °/₀, la déviation est de — 2°,38 :

α_D^{20} = environ.. — 14°,8

L'acide dihydrogéné se dissout aussi dans le carbonate de sodium, mais non dans les acides étendus. Avec l'acide nitrique concentré, il donne une solution rouge jaune. Il a une saveur amère. Il commence à se colorer en jaune vers 300° et fond vers 315° (corr.) avec décomposition. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. En petite quantité, il est dissous par l'alcool bouillant et cristallise par concentration en petits prismes. L'acide acétique bouillant l'abandonne en aiguilles microscopiques. Parmi ses sels peu solubles, le *sel de cuivre* cristallise bien en petits prismes.

Oxydation de la strychnine

L'oxydation de cet alcaloïde est rendue plus difficile par sa faible solubilité dans l'acétone. Aussi n'a-t-on poursuivi jusqu'ici cette étude qu'à la température ordinaire et de la façon suivante :

20 grammes de strychnine finement pulvérisée ont été additionnés de 800 centimètres cubes d'acétone et agités. On a alors ajouté en 4 portions et dans le cours de deux heures, en tout 29 grammes de permanganate de potassium pulvérisé. La réaction terminée, on a essoré le précipité de bioxyde de manganèse, de sels de potassium et de strychnine inaltérée et séché. La solution acétonique renfermait environ 1 gramme de strychnine. Le précipité après addition de perles de verre a été agité avec de l'eau dans un flacon pour extraire les sels de potassium. La boue de manganèse filtrée renfermait de notables quantités d'alcaloïde inaltéré, car, par extraction avec du chloroforme, on a pu en isoler 4 grammes. Une nouvelle quantité (1 gramme) a été obtenue en extrayant la solution alcaline.

Pour obtenir les produits d'oxydation acides on a additionné la solution alcaline de la quantité équivalente d'acide chlorhydrique étendu et extrait l'huile séparée avec du chloroforme. D'ordinaire il reste, après plusieurs épuisements, une graisse brune, insoluble, en suspension dans le liquide, qui renferme encore des quantités importantes d'acides solubles dans le chloroforme, si elle s'est agglomérée et si l'extraction n'a pas été faite aussitôt. Aussi a t-on redissous pratiquement encore une fois dans la soude, acidulé et extrait de nouveau. Les extraits chloroformiques ont été évaporés et il est resté un résidu verdâtre, cristallin qui cristallise bien après dissolution dans l'eau bouillante. Les premières portions de la solution doivent être encore traitées par du noir animal, tandis que le reste fournit directement par refroidissement l'acide en prismes incolores. Le rendement s'est élevé dans différents essais à 3,7 gr. c'est-à-dire à 15-18 °/₀ de la strychnine employée et, en tenant compte de la base retrouvée inaltérée, au moins à 22-26 °/₀.

Ici aussi on a pu isoler un deuxième acide, en très faible quantité d'ailleurs. Ce qui n'est pas étonnant, car l'oxydation de la strychnine a été effectuée plutôt dans les mêmes conditions que celles

de l'essai I pour la brucine et dans cet essai le deuxième acide n'a été isolé qu'en très faible quantité ou même pas du tout.

Le deuxième acide fourni par la strychnine reste, après dissolution de l'acide I, sous forme d'un précipité, presque insoluble dans l'eau, adhérent aux parois du ballon. Aussi doit-on mesurer avec soin la quantité d'eau bouillante à employer pour la dissolution de l'acide I, qui correspond à 160-170 parties. On a ainsi obtenu 0,15 gr. — 0,20 gr. d'acide II.

Ces acides ont été désignés sous les noms d'*acide strychninonique* et d'*acide dihydrostrychninonique.*

Acide strychninonique : $C^{21}H^{20}O^6Az^2$.

Pour l'analyse l'acide a été encore une fois dissous dans l'eau bouillante. Il se sépare alors en prismes que l'on a desséchés à l'air.

Substance : 0,8657 gr. ; H^2O à 105° 0,0751 gr. :

$C^{21}H^{20}O^6Az^2 + 2\,H^2O$	Calculé	H^2O.........	8,33	Trouvé	H^2O.........	8,67

Substance desséchée : 0,1802 gr. ; CO^2 : 0,42 gr. ; H^2O, 0,0784 gr. Substance desséchée ; 0,142 gr. : CO^2, 0,33 gr. ; H^2O, 0,0665 gr. Substance desséchée : 0,1644 gr. ; azote 9,9 c. c. (17°, 776 millimètres) :

$C^{21}H^{20}O^6Az^2$	Calculé	C.......	63,64	—	H.......	5,06	—	Az.......	7,07
	Trouvé	».......	63.57	63,38	».......	4,84	5,21	».......	7,16

L'acide se dissout dans la quantité calculée de soude N/10 : 0,286 gr. de substance desséchée ont exigé 7,3 c. c. ; calculée 7,2 c. c. Un équivalent suffit aussi pour neutraliser l'acide. Une goutte en excès a coloré en rouge la solution additionnée de phtaléine.

Pour les déterminations optiques, l'acide a été dissous dans la quantité calculée de soude N/10. Substance desséchée 0,286 gr., poids de la solution, 7,874 gr. Pourcentage 3,63. Déviation dans un tube de 1 décimètre — 1°,57 ; soit :

$$\alpha_D^{20} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - 43°3$$

L'acide n'est pas soluble dans l'éther de pétrole et dans l'éther, assez dans le chloroforme, facilement dans l'acide acétique ; dans l'alcool, l'éther acétique, le benzène, l'acétone, il se dissout à froid d'abord assez facilement, mais au bout de quelque temps, ou par ébullition, il se précipite sous une forme peu soluble (anhydre ?) L'acide anhydre fond à 259-261° (corr. 265-267°) avec décomposition. L'acide hydraté suinte à partir de 235° et se colore en jaune. Les acides minéraux étendus ne dissolvent pas l'acide strychninonique ; avec l'acide nitrique concentré il donne une solution faiblement colorée en jaune.

Il a une saveur amère et n'*est pas vénéneux.*

Acide dihydrostrychninonique $C^{21}H^{22}O^6Az^2$.

En raison de la faible solubilité de l'acide, il a été purifié par dissolution dans les alcalis et précipitation par les acides. Il cristallise alors en prismes incolores, très petits, rectangulaires. Pour l'analyse il a été desséché sur l'acide sulfurique, puis à 105°.

Substance : 0,1612 gr. ; CO^2, 0,3755 gr. ; H^2O 0,0807 gr. — Substance : 0,2161 gr. : azote 12,8 c. c. (17°, 762 millimètres) :

$C^{21}H^{20}O^6Az^2$	Calculé	C...........	63,64	H...........	5,06	Az...........	7,07
$C^{21}H^{22}O^6Az^2$	Calculé	»...........	63,32	»...........	5,53	»...........	7,05
	Trouvé	»...........	63,53	»...........	5,57	»...........	6,88

0,1800 gr. de substance ont exigé pour la dissolution et la neutralisation 4,6 c. c. de soude N/10 ; calculée 4,55 c. c. Cette solution (pourcentage 3,5) avait une déviation à droite dans un tube de 1 décimètre de 0°,15 (+ 0°,03). On obtient ainsi à peu près :

$$\alpha_D^{20} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 4°3$$

Cet acide est extrêmement peu soluble dans la plupart des solvants organiques, difficilement soluble dans l'acide acétique bouillant. Il fond et se décompose vers 315° (corr.), mais déjà à 300° il suinte et se colore en brun.

VARIA

Etude sur la fabrication des vernis au copal

Par **M. Ach. Livache**

Le brillant d'un vernis et sa résistance aux agents atmosphériques sont d'autant plus grands que le copal employé présente une plus grande dureté ; mais, dans la fabrication des vernis, on se heurte à une sérieuse difficulté due à l'insolubilité, au moins partielle, des copals durs dans les divers dissolvants ordinairement employés. On est alors obligé, pour rendre les copals complètement et facilement solubles, de les soumettre à l'action d'une température élevée, de manière à produire une décomposition partielle qui, comme l'a montré Violette, leur fait perdre de 20 à 25 % de leur poids. Il en résulte que cette opération, pratiquée empiriquement, non seulement cause une perte importante, mais fournit des copals soit incomplètement solubilisés, d'où des vernis troubles, soit, au contraire, des copals trop fortement pyrogénés, d'où des vernis colorés et collants.

Les vernis au copal se distinguent en vernis volatils et en vernis gras, pour lesquels je me propose d'exposer les divers modes de fabrication les plus récents et, en particulier, un procédé de préparation que je viens de publier dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences (avril **1908**).

Vernis volatils

Les vernis volatils au copal sont obtenus en dissolvant un copal dans un dissolvant volatil, approprié de manière à obtenir, après évaporation du dissolvant, une couche de copal dure et brillante. Mais, comme je l'ai dit, il faut soumettre d'abord ce copal à une pyrogénation d'autant plus forte qu'il est plus dur, ce qui diminue sa dureté et son éclat.

Tous les efforts des fabricants ont porté sur la dissolution directe du copal non pyrogéné, et l'on peut citer les essais de MM. Sœhnée frères qui réussirent à dissoudre complètement les copals durs dans de l'alcool à 90° en les broyant sous l'eau et en les laissant, à l'état de poudre impalpable, exposés à l'air pendant un temps qui dépassait quelquefois une année. Mais le procédé était peu pratique.

Andès avait constaté que l'essence de térébenthine oxydée attaquait les copals, et que l'on pouvait même avoir une dissolution complète, en faisant une série de traitements successifs ; mais les résultats, pour être complets, demandaient trop de temps et manquaient de constance

Je ne rappellerai que pour mémoire l'addition de copals tendres aux copals durs qui facilitaient la dissolution de ceux-ci, mais donnaient finalement une couche trop tendre supprimant tout l'intérêt de l'emploi du copal dur.

On avait ensuite pensé à employer plusieurs dissolvants dans l'ensemble desquels les copals durs pouvaient être dissous, mais il est facile de comprendre que la solution obtenue, parfaitement limpide au début, se troublera rapidement, à mesure que les dissolvants plus volatils s'évaporeront, puisque les éléments du copal qu'ils maintenaient en dissolution ne seront plus solubles dans les dissolvants dont l'évaporation ne se produira que plus tard.

Il était donc surtout intéressant de chercher à dissoudre les copals durs dans un dissolvant unique, sans leur avoir fait subir aucun traitement susceptible de les modifier.

A ma connaissance, le seul procédé véritablement nouveau indiqué dans ces dernières années est celui de MM. A. Tixier et L. Rambaud (Brevet 334430, 5 août **1903**), basé sur l'emploi du terpinéol. On peut préparer, dit le brevet, un vernis volatil, en dissolvant les gommes non fondues dans ce liquide ou dans un mélange de ce liquide avec de l'essence de térébenthine, de la benzine et de l'alcool. Les gommes tendres et demi-dures se dissoudraient en général avec la plus grande facilité à froid ou en chauffant modérément dans le terpinéol, cependant « certaines gommes demi-dures et les gommes dures se dissolvent plus difficilement, il est avantageux de pulvériser finement ces gommes au préalable et de chauffer en vase clos. Vers 210-220°, la dissolution s'effectue rapidement sous une pression très faible, si on emploie le terpinéol pur qui bout à 218°. » (*Moniteur Scientifique Quesneville*, **1906**, p. 580).

En présence de ces résultats un peu incertains, j'ai cherché un dissolvant capable de dissoudre directement, à froid, les copals durs et demi-durs, et, après de nombreux essais, je me suis arrêté à l'alcool amylique qui, d'après Vogel, serait un dissolvant très actif dans lequel les copals se gonfleraient rapidement et se dissoudraient complètement à l'ébullition.

Cette remarque, qui est vraie pour certains copals, ne l'est cependant pas pour les copals les plus durs ; j'ai constaté qu'une fraction importante restait insoluble, même après un contact d'une année. Mais, si l'on emploie de l'alcool amylique contenant quelques millièmes d'acide, de l'acide nitrique par exemple, et si l'on y laisse se gonfler le copal très finement pulvérisé (soit 4 parties d'alcool pour 1 partie de copal), on obtient une dissolution complète après un laps de temps qui n'excède pas une vingtaine de jours pour les copals les plus durs.

L'opération qui, au besoin, peut être accélérée par l'agitation ou la chaleur, se fait d'autant mieux que le copal est broyé plus finement. En effet, des expériences de W. Ostwald, confirmées par celui du chimiste américain G. Hulett, ont démontré que la solubilité d'un corps solide dans un solvant, ne dépend pas seulement de la température, mais est aussi en rapport avec la dimension des particules solides qui sont en contact avec la solution, et est plus grande pour les particules extrêmement fines que pour les grains dépassant une grosseur déterminée. Ces expériences ont été confirmées par celles de M. Chesneau (*Revue de Métallurgie*, **1906**, p. 315).

Quant à l'explication à donner de l'action de traces d'acide, je crois que l'on ne doit pas l'attribuer à l'alcoolyse, mais, plus simplement, à l'attaque d'un élément existant dans le copal en très petite quantité mais qui, insoluble complètement dans l'alcool amylique, faisait obstacle à la pénétration de ce dernier.

Les copals qui ont servi à nos expériences étaient d'origine certaine, et ils m'avaient été choisis avec la plus grande obligeance par un des négociants les plus compétents, M. Migault. J'avais donc à ma disposition des copals durs de Zanzibar, de Madagascar, de Benguela et des copals demi-durs Kourie, manille dur et manille Makassar ; les premiers ne se dissolvent complètement que dans l'alcool amylique acidulé.

Parmi les nombreuses expériences que j'ai exécutées, je donnerai la suivante, à titre d'exemple, pour bien montrer les diverses phases de cette dissolution :

Je pulvérise très finement 10 grammes de copal Zanzibar que je mets dans une fiole avec 40 grammes d'alcool amylique additionné de 2 gouttes d'acide nitrique (ce qui représente de l'alcool amylique à 1,55 d'acide nitrique par 1 000).

Au début, le copal se gonfle et on a une masse très épaisse, ayant pris une couleur violacée.

Le 5e jour, la masse commence à se fragmenter quand on agite la fiole fortement inclinée.

Le 10e jour, plus de grumeaux fragmentés ; on a un liquide bien homogène, semblable à du miel très épais ; en agitant la fiole, on emprisonne de nombreuses bulles d'air qui se dégagent très difficilement.

Le 12e jour, la fluidité augmente ; les bulles se dégagent en quelques heures.

Le 14e jour, la fluidité est presque complète ; les bulles se dégagent très facilement ; les petits grains de copal non encore dissous ont presque complètement disparu.

Le 17e jour, la dissolution est complète ; la fluidité est telle que les bulles d'air, que l'on y emprisonne par agitation, se dégagent en quelques instants. Il se dépose, par le repos, au fond de la fiole, des impuretés sous forme pulvérulente, ne dépassant pas quelques milligrammes.

Cette dissolution, d'une limpidité absolue, a une couleur jaune légèrement orangée ; mais en l'agitant quelques instants avec une petite quantité de carbonate de baryte, l'action de l'acide sur la matière colorante est neutralisée et la dissolution a une belle couleur jaune citron clair.

Des résultats identiques ont été obtenus avec les autres copals, d'autant plus facilement et plus rapidement que le copal était moins dur.

Le copal étant ainsi dissous dans l'alcool amylique, on pourra, par distillation, concentrer la dissolution à tel degré qu'on voudra, sans qu'il se produise aucun trouble ni aucune précipitation, et l'on obtiendra finalement un vernis épais, d'un beau jaune citron, qui ne sera pas coloré, lors de la concentration, si on a eu le soin de neutraliser l'acide par du carbonate de baryte délayé dans un peu d'alcool amylique.

Si, dans la dissolution précédente, avant concentration, on ajoute de l'essence de térébenthine, on peut chasser l'alcool amylique par la chaleur et on obtiendra une dissolution *complète et limpide* du copal dans l'essence de térébenthine aussi concentrée qu'on le désirera.

Enfin, à un vernis formé de copal dissous dans l'alcool amylique et excessivement concentré, on peut rendre une fluidité convenable en ajoutant de l'alcool éthylique, à la condition qu'il y ait une quantité d'alcool amylique suffisante pour empêcher toute précipitation au moment du mélange ; on aura ainsi un vernis volatil qui séchera avec une très grande rapidité.

En résumé, on pourra préparer, à froid, des vernis volatils par dissolution de copals durs ou demi-durs, n'ayant subi aucune modification au point de vue de leur composition et de leurs propriétés, dans l'alcool amylique, l'essence de térébenthine ou un mélange d'alcool éthylique et d'alcool amylique.

Lorsque l'on soumet ces vernis à l'évaporation, on obtient une couche de copal dure et brillante. Il y a cependant lieu de faire une remarque ; après un temps plus ou moins long, la couche brillante se recouvre d'une légère efflorescence blanche, en couche excessivement mince, qui s'en va sous le doigt, et qui est analogue à celle qui ne tarde pas à recouvrir la cassure fraîche, d'abord brillante, d'un fragment de copal naturel. Cette substance, très soluble dans les divers dissolvants ainsi que dans l'eau, a une réaction acide et se volatilise par la chaleur, ce qui explique qu'elle n'apparaisse pas avec les copals pyrogénés. Il suffit d'ajouter, avec précaution, une trace de dissolution de potasse dans l'alcool amylique pour empêcher cette efflorescence d'apparaître.

Vernis gras

L'inconvénient que présentent les vernis volatils est de donner, après évaporation du dissolvant, une couche trop dure, tendant à se craqueler lorsque l'objet, sur lequel ils sont appliqués, se dilate ou se contracte. Pour donner de la souplesse à cette couche, on a recours à l'introduction d'une huile siccative, l'huile de lin en général, qui, en s'oxydant à l'air, se transforme en un corps solide et élastique, la linoxine.

Vernis gras à l'essence. — Les vernis gras à l'essence sont composés de copal, rendu soluble par pyrogénation, d'huile de lin cuite et d'essence de térébenthine ; mais le mode actuel de fabrication, dans des matras chauffés directement, cause une perte de 20 à 25 % de copal lors de la pyrogénation et une perte d'essence de térébenthine qui peut s'élever à 7 et 10 % quand on effectue le mélange.

Le premier, Schützenbenger a proposé de chauffer à l'autoclave, vers 300°, le mélange des trois corps, copal, huile et essence. Plus tard, Violette a entrepris des essais dans la même voie en chauffant également à l'autoclave, à 350-400°, atteignant ainsi une pression d'environ 20 atmosphères. Mais la dissolution des corps était généralement incomplète et le procédé n'entra pas dans la pratique.

Plus récemment, le procédé a été repris par Lippert (*Chem. Rew. Fett. und Harz. Ind.*, **1901**, p. 177), mais n'a pas donné de meilleurs résultats pratiques.

On est donc revenu à la recherche d'un dissolvant direct des copals non pyrogénés et plusieurs procédés ont été publiés.

En 1895, un brevet Flemming, pris à Cologne, s'appuyait sur les propriétés des chlorhydrines de la glycérine et, principalement, la di- et l'épichlorhydrine. L'auteur, qui opérait sur la gomme Kaurie, la pulvérisait et l'humectait avec un poids égal du dissolvant indiqué, et, après un moment, ajoutait 2 parties d'alcool, puis chauffait jusqu'à dissolution. Finalement, on ajoutait 10 à 15 $^0/_0$ d'huile de lin et l'on obtenait un vernis séchant rapidement (*Journal of the Chemical Industry*, **1896**, p. 364).

En 1903, MM. A. Tixier et L. Rambaud prirent un brevet (Br. 334430, 5 août **1903**) pour employer comme dissolvant le terpinéol. Les vernis, comme nous l'avons indiqué précédemment en parlant des vernis volatils, seraient préparés en dissolvant les gommes non fondues, directement dans ce liquide ou dans un mélange de ce liquide avec de l'essence de térébenthine, de la benzine ou de l'alcool. L'huile siccative que l'on ajoute ensuite ne doit pas être de l'huile corsée par chauffage qui, d'après M. Tixier, n'est admise qu'en très faible proportion par les gommes nature ; l'huile crue est préférable et, mieux encore, l'huile oxydée (*Essai sur les vernis*, par A. Tixier, *Moniteur Scientifique Quesneville*, **1905**, p. 576).

En 1904, M. H. Terrisse, à Vernier, près Genève, prenait un brevet (D. R. P. 165008, 3 juin **1904**). Il dissolvait la résine dans la naphtaline, en chauffant sous pression, de 250 à 290°, puis ajoutait de l'huile de lin et chassait la naphtaline par distillation ; on étendait ensuite la solution ainsi obtenue avec de l'huile siccative et de l'essence de térébenthine.

Enfin, MM. Hecht et Poulenc ont pris un brevet qui consiste à chauffer les gommes pulvérisées avec les acides gras de Wood-oil, jusqu'à 250° ; dans ces conditions, les gommes se dissoudraient complètement. M. Jaubert, qui a repris les expériences (*Revue de Chimie de M. Jaubert*, **1907**, t. X, p. 93) n'a pas obtenu de résultats avec la gomme de Madagascar. En essayant avec le Kaurie, il a constaté que celui-ci a fondu, après l'avoir maintenu dix minutes à 250°, puis laissé refroidir à 170° ; mais en essayant de traiter directement par l'essence, sans adjonction d'huile de lin, la gomme a été immédiatement précipitée dans sa solution. En répétant l'expérience, puis en ajoutant de l'huile de lin après fusion de la gomme, M. Jaubert a obtenu un vernis convenable. Ce procédé, dans certaines conditions d'expérience, semble donc avoir donné des résultats qui méritent d'appeler l'attention ; néanmoins on se heurte souvent à une difficulté due à ce que les acides gras de Wood-oil ou d'Elœococca cristallisent et blanchissent en séchant.

Les essais que j'avais entrepris et qui m'avaient permis de dissoudre directement les copals durs ou demi-durs à froid, comme je l'ai indiqué en parlant des vernis volatils, semblaient devoir permettre d'arriver facilement à la solution du problème. J'avais réussi, en effet, à obtenir, sans pyrogénation et sans décomposition, une dissolution de copal dans l'essence de térébenthine et il suffisait d'introduire dans cette dissolution de l'huile de lin, qui est soluble dans l'essence de térébenthine, pour constituer un vernis gras.

Mais, dès le début, je me suis heurté à une difficulté sérieuse. En vue de la préparation des vernis gras, j'avais pris des dissolutions de 1 partie de copal dans 2 parties d'essence de térébenthine ; or, quand j'ai ajouté à ces dissolutions de l'huile de lin, celle-ci n'entrait pas en dissolution dans l'essence de térébenthine contenant le copal et il était impossible d'avoir une couche transparente après évaporation de l'essence. Si l'on augmentait la proportion d'essence de térébenthine, on obtenait bien une dissolution claire, mais il y avait précipitation lorsque, par évaporation d'une partie de l'essence, la solution avait pris une certaine concentration.

J'ai alors cherché à introduire dans le vernis une substance en présence de laquelle le copal et l'huile pourraient rester simultanément en dissolution et qui serait capable de se transformer, ultérieurement, en un produit solide analogue à la linoxine que fournit, en séchant, l'huile de lin. J'ai pu obtenir ce résultat en employant les acides gras de l'huile de lin dans lesquels le copal et l'huile de lin sont solubles et qui, finalement, se transforment en linoxine. J'ai pu, dans ces conditions, obtenir une dissolution complète, ne se troublant pas, même après évaporation totale de l'essence.

Si, par exemple, on prend un vernis volatil formé de 1 partie de copal en dissolution dans 2 parties d'essence de térébenthine et dans lequel on introduit ordinairement 1 partie d'huile de lin pour avoir un vernis gras, il suffira de remplacer cette dernière par 1 partie d'un mélange composé de 2/5 d'huile de lin et 3/5 d'acide gras de l'huile de lin.

Si l'on veut un vernis plus gras, soit à 2 parties de matière grasse, le mélange gras précédent peut être parfaitement employé ; mais si, au contraire, on se propose de préparer un vernis moins gras, la proportion d'acides gras par rapport à l'huile doit augmenter dans le mélange gras afin que la quantité d'huile de lin, moindre que dans les cas précédents, soit maintenue en dissolution en présence de la quantité relativement plus forte de copal. C'est ainsi que pour avoir un vernis gras composé de 1 partie de copal, 2 parties d'essence et 0,5 p. de mélange gras, ce dernier doit être formé de 1 partie d'huile de lin et 4 parties d'acide gras.

En résumé, la proportion d'acides gras devra donc croître, pour 1 partie d'huile de lin, de 1,5 p. à 4 parties suivant que la quantité de mélange gras introduit dans le vernis à 1 partie de copal passera de 1 partie à 0,5 p.

Théoriquement, on pourrait supprimer l'huile de lin et employer uniquement des acides gras, mais la présence de l'huile de lin active notablement la siccativité.

On aura avantage à faire un essai préliminaire pour les divers copals mis en œuvre, car, dans certains cas, on peut diminuer la proportion d'acides gras par rapport à l'huile de lin, ce qui donne des vernis séchant plus rapidement, surtout si l'on ajoute une petite quantité d'un siccatif tel que le résinate de manganèse.

Les vernis gras ainsi préparés sèchent moins vite que les vernis fabriqués par les procédés habituels et présentent, pendant quelque temps, un peu de rêche, mais ils sont complètement incolores et,

appliqués en couche épaisse, ils sèchent dans toute la profondeur de la couche, sans se rider, ce qui est intéressant, car avec les vernis très gras actuels, on voit, au début, se former un pellicule solide et, par suite de l'évaporation difficile et retardée du liquide de la couche sous-jacente, cette pellicule se ride.

On peut augmenter facilement la rapidité de dessiccation en chauffant pendant quelques heures, à 130-140°, le mélange gras additionné d'une petite quantité de résinate de manganèse, dans un récipient présentant une large surface exposée à l'air pour faciliter l'oxydation ; ce mélange, dans ces conditions, s'épaissit et devient rapidement siccatif. Une précaution à indiquer est de décomposer l'huile de lin saponifiée avec de l'acide chlorhydrique, de préférence à l'acide sulfurique, pour éviter qu'en cas de lavage insuffisant, il ne reste des traces d'acide sulfurique qui coloreraient fortement les acides gras lorstdu chauffage ultérieur à 140°.

En opérant comme je viens de le dire, j'ai obtenu des vernis qui renfermaient de 0,5 à 2 parties de mélange gras pour 1 partie de copal, avaient une coloration très faible et séchaient aussi rapidement que les vernis gras préparés par les procédés actuels, en donnant des couches minces complètement incolores, qui, après dessiccation, avaient la même composition, c'est-à-dire un mélange de copal et de linoxine.

Dès que la proportion de mélange gras atteint 1 partie, on n'a pas à se préoccuper de l'efflorescence que j'ai signalée en parlant des vernis volatils ; la linoxine est en quantité suffisante pour l'empêcher de se dégager ; au-dessous de cette proportion, on voit quelquefois se former cette efflorescence qui disparaît sous le frottement du doigt et que l'on peut empêcher d'apparaître comme je l'ai dit, en ajoutant à la dissolution de copal une trace de potasse dissoute dans l'alcool amylique.

Dans certains cas tout spéciaux, lorsque l'on prépare des vernis très gras destinés à être appliqués par des froids intenses, on pourra avoir avantage à employer, non les acides gras totaux de l'huile de lin, mais seulement l'acide liquide séparé des acides solides par refroidissement, ce qui est une opération industrielle courante, de façon à éviter toute crainte de cristallisation au moment de l'application ; mais ce sont des cas tout à fait exceptionnels.

Vernis gras à l'alcool amylique. — Si l'addition d'acides gras suffit pour maintenir en dissolution l'huile et le copal, il était à prévoir que les acides gras, étant solubles dans l'alcool amylique, y maintiendraient l'huile en dissolution, et que l'on pourrait fabriquer directement des vernis gras à base d'alcool amylique sans être obligé de passer par l'essence de térébenthine.

L'expérience montre qu'il en est bien ainsi. Si, par exemple, à une dissolution de 1 partie de copal dans 2 parties d'alcool amylique, on ajoute un mélange gras composé d'huile de lin et d'acides gras d'huile de lin, on obtient un vernis qui sèche avec une rapidité beaucoup plus grande que les vernis gras à l'essence. La seule précaution à prendre est de forcer uu peu la proportion d'acides gras. On prendra, par exemple, un mélange de 1 partie d'huile de lin et 2 parties d'acides gras, là où l'on prenait 1 partie d'huile de lin et 1,5 p. d'acides gras. De même pour les autres mélanges de 1 partie d'huile jusqu'à 4 parties d'acides gras. Si l'on n'agissait pas ainsi, on s'exposerait à voir, à un certain moment, le vernis blanchir par suite de l'insolubilité de l'huile dans l'alcool amylique ; dans ce cas, ce n'est qu'une question d'équilibre entre les corps en présence, car, au fur et à mesure que les dernières traces d'alcool amylique disparaissent, la couche reprend toute sa transparence.

Correction d'un vernis gras défectueux. — Parmi les défauts que présentent les vernis fabriqués par les procédés actuels, il y en a deux qui se produisent assez souvent.

Dans certains cas, le vernis se recouvre d'une légère efflorescence due, comme je l'ai indiqué, à un principe très volatil qui est resté dans le copal insuffisamment chauffé ; ce défaut est, du reste, très fréquent pour les vernis fabriqués avec des gommes tendres qui n'ont subi aucune pyrogénation. J'ai pu souvent y remédier en agitant le vernis avec une très petite quantité de potasse dissoute dans l'alcool amylique.

Dans d'autres cas, le vernis, en séchant, présente un certain louchissement dans toute sa masse ; ce phénomène est dû à une précipitation partielle de l'huile. J'ai réussi, dans plusieurs cas, à corriger ce défaut en ajoutant au vernis une petite quantité d'acides gras de l'huile de lin dissous dans l'essence.

Conclusion

Il est désormais facile de dissoudre, à froid, dans l'alcool amylique ou dans l'essence de térébenthine, tous les copals sans exception, sans leur faire subir une pyrogénation préalable qui modifie leurs propriétés ainsi que leur composition et cause une perte importante. Il y a donc là une nouvelle orientation de la fabrication des vernis qui mérite d'appeler l'attention des industriels.

La préparation des vernis gras à l'alcool amylique, donnant finalement une couche de copal et de linoxine identique à celle que fournissent les vernis gras à l'essence, est beaucoup plus rapide et plus économique.

La possibilité de ne plus pyrogéner les copals, de ne plus soumettre les huiles à une cuisson à très haute température et de ne plus faire de mélange à chaud, permettra d'éviter le dégagement d'odeurs fort désagréables et le danger d'incendie.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 1er février. — M. le Ministre de l'Instruction Publique et des Beaux-Arts adresse ampliation du Décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Mangin, pour occuper dans la section de Botanique, la place laissée vacante par suite de l'élection de M. Van Tieghem aux fonctions de Secrétaire perpétuel. — M. Mangin se trouvait être professeur de l'Enseignement secondaire au Lycée Louis-le-Grand et membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique. Il passait pour un indépendant. Il était donc indispensable pour Marcelin Berthelot voulant avant sa mort caser sa progéniture, d'annihiler le terrible Mangin. On lui promit, s'il voulait simplement faire le mort : 1° de *créer* pour lui une chaire de cryptogamie au Museum, ce qui fut fait ; 2° de le pousser ensuite à l'Institut. C'est fait. — On ne peut en vouloir à M. Mangin de ne pas avoir, comme c'était son rôle, repoussé les présents d'Artaxercès. Il y a des limites aux sacrifices. Briser sa carrière pour faire son devoir, est une ancienne vertu romaine qui a rejoint les vieilles lunes.

Mais c'est une explication entre mille de l'accroissement du nombre des fonctionnaires qui bientôt atteindront le million.

— Sur la diffusion des engrais salins dans la terre. Note de MM. Muntz et Gaudechon.

On doit considérer la terre comme un milieu discontinu, dans lequel la diffusion des matériaux même les plus solubles, ne se fait qu'avec une extrême lenteur, où peuvent exister pendant un long temps des zones de composition différente que les façons culturales finissent par unifier.

— Sur une fructification de Lycopodiacée trouvée dans le Trias. Note de M. P. Fliche.

— M. Armand Gautier fait hommage à l'Académie du volume du *Cinquantenaire de la Société Chimique.*

— MM. Van Tieghem, Haller, Delage. sont élus au titre de la Division des Sciences Physiques pour faire partie de la commission du Fonds Bonaparte.

— M. Delauney demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la Séance dd 6 novembre 1908 et inscrit sous le n° 7405. Ce pli ouvert en séance par M. le Président, contient une note intitulée : *Le poids mort des poids atomiques.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le tome Ier (1re série) des *Trabaloros da Academia de Sciencias* de Portugal ;

2° Le tome Ier du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique* ;

3° Un mémoire de M. L. Laurent intitulé : *Flore plaisancienne des argiles cinéritiques de Niac* (Cantal) avec une *Introduction géologique*, par Pierre Marly ;

4° *Mouvements et déformations de la croûte terrestre*, par M. Ch. Lallemand.

— Résultats des mesures micrométriques faites à l'Observatoire de Lyon lors de l'Eclipse du soleil du 28 juin 1908. Note de M. J. Merlin.

— Sur l'activité comparée des essaims des Léonides et des Géminides le 14 novembre 1907. Note de MM. Maurice Farmian et Em. Touchet.

— Recherches nouvelles sur l'absorption sélective et la diffusion de la lumière dans les espaces interstellaires. Note de M. G.-A. Tikhoff.

— Sur les familles de Lamé composées de cyclides de Dupuis. Note de M. A. Demoulin.

— Sur les lignes géodésiques, à propos de la récente. Note de M. Drach, par M. Hadamard.

— Sur les intégrales d'une équation différentielle algébrique de premier ordre. Note de M. Pierre Boutroux.

— Application d'un théorème généralisé de Jacobi au problème de S. Lie-Mayer. Note de M. Stekloff.

— Représentation approchée des fonctionnelles continues par une intégrale multiple. Note de M. Fréchet.

— Sur le déclin de la phosphorescence à basse température. Note de M. Kowalsky.

Les observations faites sur le déclin de la phosphorescence à basse température chez les corps organiques. Surtout dans les solutions alcooliques de benzine et de substitués qui ont été choisis montrent que ce sont les émissions à grandes longueurs d'acide qui diminuent plus rapidement d'intensité que celles dont les ondes sont plus courtes.

— Nouvelles réactions de la dioxycétone. Note de M. Denigès.

L'auteur a fait connaître un certain nombre de réactions de la dioxycétone. Il a constaté depuis, que, si l'on prend le produit impur de la préparation de cette cétone. c'est-à-dire le mélange d'acide bromhydrique, de glycérine et de dioxycétone, des réactions qui, avec la dioxycétone pure, étaient peu caractéristiques et peu sensibles, prenaient un caractère tout nouveau. Ce phénomène serait dû à la présence de l'acide bromhydrique, et on arrive au même résultat en prenant de la dioxycétone pure mélangée de cet acide. Pour réaliser ces réactions on prend 0,1 c. c. de solution à 5 % du réactif employé, 0,1 c. c. de solution à 4 % de KBr, 0,4 c. c de solution aqueuse de dioxycétone à 1 gramme par litre et 2 centimètres cubes d'acide sulfurique (D = 1,84). On agite et porte pendant 2 minutes au bain-marie. Avec le *gaiacol* on obtient une coloration bleue ; avec *l'acide salicylique*, une coloration rouge framboise ; avec l'acide gallique une coloration violette foncé.

— Action de l'air et des agents oxydants sur les charbons. Note de M. Boudouard.

Au contact de l'air les charbons augmentent de poids par suite de l'absorption de l'oxygène ; le phénomène est beaucoup plus net si l'on fait intervenir l'action de la chaleur. Les houilles à coke, oxydées à 1 000 par exemple, ont perdu complètement leur pouvoir cokéfiant ; de plus, elles renferment de l'acide humique, alors qu'initialement elles n'en contenaient pas. Il est facile d'obtenir une oxydation

plus grande et, par suite, une plus forte proportion d'acide humique en employant un oxydant énergique comme l'acide nitrique concentré.

— Sur la formation de l'acide cyanhydrique dans l'acide nitrique sur les phénols et les quinones. Note de MM. A. Seyewetz et L. Poizat.

Schultz et Stäble ont signalé la production d'acide cyanhydrique dans l'action de l'acide nitrique sur l'hydroquinonesulfonique. Cette réaction paraît générale avec les phénols et les quinones, les groupements phénoliques et quinoniques sont indispensables à cette réaction, exception faite pour la diméthyl et la diéthylaniline. La formation de l'acide cyanhydrique est toujours accompagnée de celle de l'acide nitreux. L'explication de ce phénomène est le suivant. L'acide nitrique donnerait d'abord un dérivé ortho ou paranitrosé du phénol employé ; dérivé qu'il faut considérer comme une ortho ou paraquinone oxime :

```
       COH                      COH                      C = O
CH —        — CH         CH —        — CH         CH —        — CH
                  ——>                      ——>
CH —        — CH         CH —        — CH         CH —        — CH
       CH                       CAzO                     C = AzOH
```

Il y aurait ensuite oxydation à l'endroit des doubles liaisons avec formation d'acide mesoxalique et de l'oxime de cet acide. L'acide mesoxalique donnerait dans ce cas de l'acide carbonique, et l'oxime se dédouble en acide carbonique et acide cyanhydrique, comme on le sait.

Le dioxytartrate de sodium chauffé à l'ébullition avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine donne abondamment de l'acide cyanhydrique.

La diméthyl et la diéthylaniline donneraient de l'acide cyanhydrique par un mécanisme analogue en passant par la p-nitrosodiméthyl ou diéthylaniline.

— Action du nitrosobenzène sur les amines secondaires. Note de MM. Freundler et Juillard.

Le nitrosobenzène réagit énergiquement sur les amines secondaires en se transformant, pour la majeure partie, en azobenzène. Il se forme de plus une certaine quantité de nitrobenzène, d'aniline et probablement aussi un peu d'azoxybenzène. Quant à l'amine même, si l'on emploie un grand excès de nitrosé, on en retrouve la plus grande partie inaltérée, son rôle exact reste encore à déterminer.

On peut toutefois, en opérant dans certaines conditions, déceler la formation de l'hydroxylamine secondaire correspondante RR'AzOH, et comme celle-ci est volatile, la réaction en question peut être appliquée dans une certaine mesure à la différenciation des amines grasses primaires secondaires et tertiaires pures.

— Sur quelques réactions du dihydrure d'anthracène. Note de M. R. Padova.

Le dihydrure d'anthracène (9-10) chauffé avec du soufre à 200° régénère de l'anthracène. Il ne se condense pas avec les aldéhydes aromatiques, et ne réagit pas avec le chlorure de benzydine. Avec le phénylchloroforme au sein du xylène, il n'y a pas de réaction. En revanche, il se condense avec le chlorure de benzophénone pour donner le tétraphénylanthraxylilène qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 305°.

La dianthrone oxydée par le nitrite d'amyle en solution pyridinique donne la dianthraquinone qui est un corps jaune serin fusible à 295° C.

L'action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur l'anthranol donne le 10-oxanthryl-9-anthraquinoneméthane en cristaux rouge foncé prismatiques, fusibles à 310°.

— Sur la combustion des gaz sans flamme sur les conditions d'allumage par incandescence. Note de M. Jean Meunier.

— Extension aux colloïdes de la notion de solubilité. Note de M. Duclaux.

— Action des acides sur la peroxydiastase. Note de M. Gabriel Bertrand et Mlle M. Rozenband.

La fonction peroxydiastase est impressionnée non seulement par la fonction acide, mais aussi, dans une certaine mesure, par le radical auquel cette fonction est attachée.

— Sur la maltase du maïs. Note de M. Huerre.

La maltase du maïs blanc hâtif des Landes présente son optimum au-dessous de celui de l'amylase ; elle agit mieux à 15° qu'à 50° et est détruite à cette température avant que la transformation du maltose fourni par l'amylase soit complète. Le maïs jaune hâtif des Landes contient une maltase agissant à 22° à 80° et ayant son optimum à 60°, c'est la maltase haute par opposition à celle décrite plus haut.

— De l'emploi de l'arséniate ferreux contre les insectes parasites des plantes. Note de MM. Vermorel et Dantony.

— A propos de l'anatomie du thymus humain. Note de M. René Cruchet.

— Nouvelles recherches cytologiques sur l'antylose aseptique du foie. Note de M. L. Launoy.

— Recherches sur la contagion de la tuberculose de l'air. Note de MM. L. Noir et Jean Camus.

D'après cette note, il ne faut pas exagérer la phobie du bacille tuberculeux, toutefois la contagion par l'air peut se faire.

— De la durée des effets hypotenseurs de la d'Arsonvalisation. Note de M. E. Doumer.

La détente produite par la d'Arsonvalisation est en général très durable tant que les détendus se maintiennent dans de bonnes conditions d'hygiène physique, morale et intellectuelle.

— Résultats immédiats et résultats éloignés de la suture artério-veineuse. Note de M. Albert Frouin.

— Des cristaux de la blatte. Note de M. Paul Hallez.

D'après M. L. Bordas ces cristaux seraient fermés par du carbonate de chaux, d'après M. Hallez ils seraient constitués par de l'oxalate de calcium. Ce dernier, pour énoncer ce fait dit qu'ils *sont solubles dans la potasse*, qu'ils se dissolvent sans dégagement gazeux dans les acides chlorhydrique et azotique mais non dans l'acide acétique et qu'enfin, si après dessiccation, il y a dégagement d'acide carbonique, c'est que l'oxalate s'est décomposé au contact des matières organiques. (Si le lecteur n'est pas convaincu de la nature de ces cristaux, après une analyse pareille et de tels caractères, c'est qu'il se contente de peu et qu'il ignore la chimie. L'oxalate de chaux soluble dans la potasse, c'est là un caractère nouveau et sa décomposition par dessiccation au contact des matières organiques est aussi une nouveauté)

— Sur les divers types de stolons chez les syllidiens spécialement sur une nouvelle espèce (*syllis cirropundata* n. sp) à stolon acéphale et sur la réobservation du stolon tétracère de *syllis amica* Quatref. Note de M. Auguste Michel.

— Sur les cycles évolutifs d'un Scyphistome. Note de M. Edgard Nérouard.

— Sur l'existence de la houille à Gironcourt-sur-Vraine (Vosges). Note de M. René Nicklès.

— M. J. Chaudier adresse une note intitulée : *Sur la biréfringencé des électrolytes et la structure des ions.*

Séance du 8 février. — Sir William Ramsay, Président du septième Congrès international de Chimie appliquée, invite l'Académie à se faire représenter à ce Congrès.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : *Le plus ancien Trait français d'algorisme* (avec Glossaire et deux fac-similés), par M. Victor Mortet.

— M. Charles Moureu prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Chimie, par le décès de M. A. Ditte.

— Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le quatrième trimestre 1908. Note de M. J. Guillaume.

— Observations de la conjonction de Jupiter avec χ Lion (4 : 8), fait à l'équatorial Brünner de l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Sur l'intégration des systèmes linéaires à déterminant gauche. Note de M. E. Vessiot.

— Sur la représentation d'une fonction à variable réelle par une série formée avec les polynomes figurant dans les dérivées successives de la fonction $l^{-\alpha^2}$. Note de M. Galbrun.

— Sur un nouveau produit radioactif de la série de l'uranium. Note de M. Jacques Danne.

Dans le nitrate d'uranium une substance radioactive nouvelle a été caractérisée; elle se présente comme le parent immédiat de l'uranium χ ; et le nom de *radio-uranium* lui a été attribué.

Pour l'obtenir on a opéré de la façon suivante: On entraîne une grande partie de l'uranium χ contenu dans la dissolution dans l'eau du nitrate d'uranium au moyen de précipitations fractionnées de sulfate de baryum effectuées au sens de la dissolution même. Les sulfates ont été transformés en carbonates et ceux-ci en chlorures qui ont servi à opérer les séparations analytiques ordinaires. Les hydrates transformés en nitrate ont été dissous dans l'acétone pour séparer de l'uranium de l'uranium χ suivant la méthode indiquée par Schlundt et Moore. Dans ces conditions l'uranium χ reste dans les nitrates insolubles dans l'acétone. Toutefois, une certaine quantité d'uranium χ peut rester dans la dissolution ; pour l'entraîner on oxyde la dissolution acétonique avec une petite quantité d'hydrate ferrique fraîchement précipité; l'uranium χ en dissolution se fixe sur celui-ci. Les nitrates insolubles dans l'acétone et l'hydrate ferrique ont été réunis et parfaitement lavés à l'acétone dans le but d'éliminer toute trace d'uranium. Ces produits dissous dans l'eau, évaporés à sec et calcinés ont été repris à chaud par une petite quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Le produit A insoluble dans l'eau acidulée, contenait l'uranium χ : il avait une activité égale à 63 fois celle de l'uranium et pesait 0,5 gr. Quant au produit B, résultant de l'évaporation à sec de la liqueur, il contenait du fer, avait une activité égale à 0,51 et pesait 0,40 gr.

Au bout d'un certain temps le corps B était devenu 10 fois plus actif et l'on a pu isoler de ce produit une certaine quantité d'uranium χ. Le produit séché à 150° a été traité par l'eau chaude. On a séparé une partie B_1 insoluble, une partie B_2 entraînée par l'hydrate ferrique et enfin une partie B_3 après évaporation de la liqueur à sec.

De ces trois produits les deux premiers B_1 et B_2 ont une activité décroissante et B_3 une activité croissante. Ces résultats ne peuvent s'expliquer qu'en supposant que le produit B contenait, avec l'uranium χ, le parent immédiat de l'uranium χ, car la désactivation des produits augmente de moitié en 22 jours. Ce nombre caractérise la désactivation de l'uranium χ. Quoi qu'il en soit la faible quantité d'uranium χ contenue dans le produit B comparée à la quantité beaucoup plus considérable qu'on pourrait retirer de la solution primitive prouve que dans ces conditions le radio-uranium est difficilement séparable de l'uranium.

— Note sur les stries des étincelles oscillantes. Note de M. André Léauté.

— Sur la masse de l'ion négatif d'une flamme. Note de M. Georges Moreau.

Il résulte de cette note que l'ion négatif d'une flamme à 2000° est plus lourd qu'un corpuscule et plus léger qu'un atome d'hydrogène ; sa masse est égale à 1,1 gr. 10^{-25}.

— Rôle dans la nature, de la dissociation des carbonophosphates. Note de M. A. Barillé.

— Sur les combinaisons de l'or avec le brome. Note de M. Fernand Meyer.

Le terme final de l'action du brome sur l'or est $AuBr^3$ pur, facilement obtenu par agitation ou par des chauffes répétées. Ce composé cristallisé noir est soluble dans le brome et volatil dans une atmosphère de brome à 300° C. On n'a pu s'assurer de l'existence du bromure aurique. Aux températures où le bromure $AuBr^3$ se dissocie il ne donne naissance qu'aux deux composés $AuBr^3$ et AuBr et eux seuls.

— Pouvoir cokefiant des charbons, par Boudouard.

Les divers dissolvants organiques employés modifiant peu ou point la qualité du coke on obtient des matières brunes, goudronneuses, en proportion très faible, sauf la pyridine qui en dissout plus de 10 %. L'acide chlorhydrique concentré n'a aucune action ; les acides sulfurique et nitrique concentrés font perdre aux houilles leur pouvoir cokéfiant; la potasse fondue et la liqueur de Schweitzer le diminuent certainement d'une quantité notable. L'action successive de la potasse aqueuse, de l'acide chlorhydrique concentré, et de la liqueur de Schweitzer fait disparaître complètement le pouvoir cokéfiant d'un charbon et l'on peut rechercher l'explication de ce phénomène dans le pouvoir dissolvant du réactif cupro potassique sur les matières cellulosiques. L'acide humique qu'on retrouve dans les houilles oxydées et non cokéfiables proviendrait de l'oxydation de ces matières hydrocarbonées, existant dans les charbons sous une forme plus ou moins condensée, plus ou moins polymérisée. Le fait que les anthracites ne donnent pas de coke aggloméré s'expliquerait très simplement : cette variété de charbon représentant un stade très avancé de la transformation des matières végétales ne contiendrait plus de matière cellulosique d'origine hydrocarbonée en voie de disparition ; il est, en effet, impossible de déceler la présence de l'acide humique dans les anthracites naturels ou oxydés.

— Sur les colorants indigoïdes dérivés de la phénylisoxazolone. Note de M. Wahl.

Friedländer a donné le nom de *colorants indigoïdes* aux substances présentant le type de l'*Indigotine et de l'indirubine.* Ces colorants sont caractérisés par le groupement chromophore :

$$\begin{array}{cc} -\,C & =\,C\,- \\ | & | \\ CO & CO\,- \end{array}$$

et suivant que les deux portions de la molécule réunies par la liaison éthylénique sont identiques ou différentes, le colorant peut être symétrique ou dissymétrique. L'une des méthodes de préparation de ces colorants consiste à faire réagir le chlorure d'isatine sur des molécules cycliques renfermons la fonction $-CO-CH^2-$ ou sa forme tautomère $-C(OH)=CH-$. La phénylisoxazolone agissant dans certaines réactions comme un dérivé méthylénique ou dans sa forme tautomère, il était à prévoir qu'elle donnerait avec le chorure d'isatine des colorants indigoïdes dissymétriques. C'est ce que l'expérience confirme. En effet, quand on fait réagir à chaud une solution benzénique de phénylisoxazolone sur une solution de chlorure d'isatine dans la benzine il se forme un composé rouge violacé en cristaux à reflets cuivrés :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C-CH^2 \\ \quad\;\; \| \qquad | \\ \quad\; Az \quad CO \\ \qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\; O \end{array} + Cl-C\begin{array}{c}\diagup\!\!\diagup Az \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{array}C^6H^4 = HCl + \begin{array}{l} C^6H^5-C-CH-C=Az \\ \qquad\quad \| \qquad | \qquad\; | \qquad\;\, | \\ \qquad\; Az \quad CO \quad CO-C^6H^4 \\ \qquad\quad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad O \end{array}$$

qui s'isomérise :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C-C = C-AzH \\ \qquad\quad \| \quad\;\; | \qquad | \qquad\;\; | \\ \qquad\; Az \quad CO \quad CO-C^6H^4 \\ \qquad\quad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad O \end{array}$$

Le produit ainsi obtenu est le 3-phénylisoxazolone-2-indolindigo. La même réaction a été faite avec les trois méthoxyphénylisoxazolones préparées par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les éthers β cétoniques correspondants. Tous les colorants ainsi obtenus donnent avec la soude ou l'ammoniaque alcooliques une coloration fugace, se dissolvent à froid dans la soude caustique et à chaud dans le carbonate en donnant des solutions presque incolores d'où l'addition d'un acide reprécipite le corps primitif coloré. Il est très vraisemblable que le noyau de l'isoxazolène est hydrolysé par les alcalis et se trouve régénéré quand on ajoute un acide :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C-C = C-AzH \\ \qquad\quad \| \qquad | \qquad | \qquad\;\; | \\ \qquad AzOH\;\; COOH\;\; CO-C^6H^4 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C^6H^5-C-C = C-AzH \\ \qquad\quad | \quad\;\; | \qquad | \qquad\;\; | \\ \qquad\; Az \quad CO \quad CO-C^6H^4 \\ \qquad\quad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad O \end{array}$$

Enfin, si l'on ajoute de l'hyposulfite de sodium à la solution alcaline, on obtient un liquide jaune d'où les acides ne précipitent plus le corps coloré, celui-ci ne réapparaît qu'après l'addition d'un oxydant comme l'eau oxygéné par exemple.

— Sur la composition chimique de l'argent colloïdal électrique. Note de M. Rebière.

Lorsqu'on fait jaillir l'arc électrique, sous tension de 50 à 60 volts et une intensité de 4-10 ampères entre deux fils d'argent de 2 millimètres de diamètre plongeant dans l'eau distillée aussi pure que possible le métal se pulvérise, l'eau prend une couleur d'autant plus foncée que l'opération se poursuit plus longtemps. Le produit final, débarrassé des particules grossières qu'il peut contenir, est un liquide trouble par réflexion, limpide par transparence. Cette solution d'argent colloïdal électrique doit être considérée comme renfermant à l'état d'équilibre au sein de l'eau, des grains d'argent insoluble et de l'argent ionisé. Il y a tout lieu de croire que l'argent ionisé se trouve sous forme d'oxyde (peut-être en

partie carbonaté) ; dans tous les cas, il sera utile de tenir compte de ce composé argentique, dont le taux est souvent assez élevé, lorsqu'on étudiera les propriétés physico-chimiques de l'argent de Bredig et surtout ses propriétés biologiques.

— Sur la fécondation de la fleur de Pavot. Note de M. Paul Becquerel.

— Sur la présence de l'amylase dans les vieilles graines. Note de MM. Brocq-Roussen et Edmond Gain.

Des grains de blé âgés d'environ 50 ans contiennent encore des diastases (amylase et dextrinase) capables de transformer l'amidase en sucre.

— Sur la digestion gastrique des laits de femme et d'ânesse. Note de M. Louis Gaucher.

La traversée des laits de femme et d'ânesse dans l'estomac est plus rapide que celle du lait de vache et s'effectue environ deux fois plus vite. La caséine de ces laits, pas plus que celle du lait de vache, n'est peptonisée dans l'estomac. Leur grande digestibilité est due à ce que la caséine, coagulée en petits flocons (lait de femme) ou en un caillot peu consistant et facile à désagréger (lait d'ânesse), peut évacuer l'estomac avec le minimum de travail mécanique.

— Protozoaires parasites de l'intestin du Homard. Note de MM. L. Léger et O. Duboscq.

— Sur la régénération de la partie antérieure du corps chez le Chétoptère. Note de M. Ch. Gravier.

— Sur quelques Plumariidæ de la collection du British Museum. Note de M. Armand Billard.

— Sur un protozoaire nouveau du Gondi. Note de MM. C. Nicolle et Manceaux.

— Traitement Chimique de la bile. Séparation des acides biliaires. Note de M. Piettre.

La bile est desséchée puis reprise par sa proportion d'eau primitive lorsque son état muqueux rend les manipulations difficiles. — En général, on traite directement la bile par l'éther tant qu'elle cède des matières à ce dissolvant, puis on la dessèche à 40° et on la soumet à l'action de l'alcool méthylique fort. La liqueur alcoolique est traitée à l'ébullition par quelques gouttes de métholate de baryte à saturation. On sépare le précipité quand la liqueur devient alcaline. On carbonate la solution filtrée, on distille l'alcool dans le vide. On reprend le résidu par l'eau et on traite par l'éther. On obtient ainsi les sels biliaires dont on sépare les acides à l'état de sels de baryum au moyen de l'eau de baryte. Cette dernière précipite le glycocholate de sodium, mais ne donne pas de précipité avec le taurocholate.

— Action hypotensive de la d'Arsonvalisation dans l'hypertension artérielle permanente. Note de MM. Letulle et A. Moutier.

— L'antimoine dans la syphilis. Note de M. Paul Salmon.

L'antimoine sous forme d'émétique est un médicament actif dans la syphilis.

— Sur la géologie de la boucle de l'Ogooué. Note de M. Arsandeaux.

— M. Darget envoie une Note *Sur la radioactivité humaine.*

— La Section de Chimie présente par l'organe de son Doyen, M. Troost, la liste suivante de candidats pour occuper la place devenue vacante par suite du décès de M. A. Ditte.

En première ligne : M. Jungfleisch.

En deuxième ligne par ordre alphabétique : MM. Etard, Lebel.

En troisième ligne par ordre alphabétique : MM. Béhal, Bougault, Colson, Henriot, Moureu, etc.

Séance du 15 février. — Construction des systèmes orthogonaux qui comprennent une famille de Cyclides de Dupin. Note de M. Gaston Darboux.

— Tectonique des terrains haléozoïques au nord-ouest et au nord de Sablé (Sarthe). Note de M. P. Œhlert.

— M. Jungfleisch est proclamé par 38 voix membre de la Section de chimie en remplacement de M. Ditte. — Un cheval borgne remplacé par un aveugle —.

Ce fut en 1884, pour la première fois, que M. Jungfleisch, alors qu'il s'agissait du fauteuil de Ad. Würtz, se trouva mis sur une liste de présentation. La section de chimie avait fait le classement suivant, par l'organe de son doyen, M. Chevreul.

En première ligne	M. Troost.
En deuxième ligne	M. Schutzenberger.
En troisième ligne, et par ordre alphabétique.	MM. Arm. Gautier, Grimaux, Jungfleisch.

Et du premier coup notre nouvel académicien eut *une* voix ! Il y avait de quoi se rengorger. Pendant *vingt-cinq* ans cette voix unique l'a suivi. Une fois seulement elle fut absente et réduite à zéro. Et, pendant ce temps, Berthelot qui voulait le garder par devers lui comme un bon domestique prêt à toutes les besognes plus ou moins malpropres, se contenta de le faire monter du rez-de-chaussée à l'entresol, en attendant qu'on le précipitât à la cave. D'accord avec Moissan, les deux compères s'étaient merveilleusement entendus pour cette opération. Et successivement il vit, tout ahuri, passer d'abord Schutzenberger, bien entendu, puis, comme dans un kaléidoscope, Arm. Gautier, puis Moissan qui n'était pas sur la liste en 1884, puis Grimaux qui l'avait déjà évincé de Polytechnique, puis Ditte, puis Lemoine, puis Haller, puis Le Châtelier.

Et il subit ce suprême affront que ce farceur de Moissan, toujours d'accord avec Berthelot, lui infligea de voir Etard présenté en *première* ligne, alors que lui, Jungfleisch, était toujours en deuxième ligne avec sa voix unique.

Les deux gaspards étant morts, providentiellement pour lui, M. Jungfleisch s'est senti renaître à la vie académique. La section en eut pitié. Il fit valoir, avec des larmes dans la voix, que depuis vingt-cinq ans il était allé aux enterrements de tous les membres de toutes les sections. On pouvait se reporter aux journaux où il avait fait noter sa présence. Il avait même été aux Essarts-le-Roi, aux convoi, service et enterrement de M. Chatin père, qui l'exécrait, dans l'espoir d'attendrir le fils qui se trouvait, comme par hasard, être membre de l'Académie des sciences. Cette action était méritoire. Il arrivait à un âge où l'insuffisance mitrale, plus redoutable que celle des travaux scientifiques, le mettait dans l'impossibilité de toujours monter des étages pour aller, essoufflé, faire des visites. Et com-

bien de celles-ci qui lui étaient restées pour compte depuis vingt-cinq ans, avec les hommages respectueux de ses titres scientifiques qu'on retrouvait sur les quais, les bénéficiaires étant morts ! — La section se laissa faire et le carbone asymétrique de Lebel fut renvoyé aux calendes grecques.

— Candidats proposés pour la chaire de Physique générale et expérimentale vacante au Collège de France par le décès de M. E. Mascart :

En première ligne . . . . M. Langevin.
En deuxième ligne . . . . M. P. Weiss.

— Commissions chargées de juger les concours de l'année 1909.

Mathématiques : *Prix Francœur. Prix Bordin.* — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

Mécanique : *Prix Montyon, Poncelet, Vaillant, Boileau* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Léauté, Sebert, Vieille, Schlœsing, Haton de la Goupillière, Poincaré.

Navigation : *Prix extraordinaire de la Marine Plumey.* — MM. Maurice Lévy, Bouquet de la Grye, Grandidier Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyou, Sebert, Halt, Bertin Vieille.

Astronomie : *Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, Damoiseau, G. de Pontécoulant.* — MM. Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Baillaud, Hamy, Darboux, Lippmann, Poincaré.

Géographie : *Prix Tchihatchef-Gay.* — MM Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyou, Halt, Bertin, Ph. Van Tieghem, Perrier, Roland Bonaparte.

Physique : *Prix Hebert, Hughes, Gaston Planté, La Caze.* — MM. Lippmann, Vieille, Amagat, Gernez, Bouty, Villard, Maurice Lévy, Cailletet, Poincaré.

Chimie : *Prix Jecker, Cahours-Monthyon (arts insalubres), La Caze.* — MM. Troost, Garches, Lemoine, Haller, Le Chatelier, Jungfleisch, Schlœsing, Carnot, Maquenne.

Minéralogie et Géologie : *Grand Prix des Sciences physiques, Delesse, Victor Raulin, Joseph Labbé.* — MM. Michel Lévy, Lacroix, Barrois, Douville, Vallerant Perrier, Zeiller, Bouvier.

Botanique : *Prix Desmazières, Montagne, de Coincy-Thore.* — MM. Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller, Mangin, Ph. Van Tieghem, Perrier, Chatin.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse ampliation du Décret qui autorise MM. les Secrétaires perpétuels à accepter, au nom de l'Académie, la donation faite par la Société des Aciéries de Longwy et la Société métallurgique des Gorcy.

— M. Ph. Van Tieghem présente, au nom de M. G. Briosi, professeur à l'Université de Pavie, pour la Bibliothèque de l'Institut, la collection complète des *Atti* de l'Institut botanique de l'Université de Pavie. Cette collection comprend dix volumes de Mémoires botaniques, publiés par M. Briosi et ses élèves, de 1888 à 1908.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le Compte Rendu de la Campagne* 1907-1908 *du service géologique des territoires sud de l'Algérie*, par M. G.-B. M. Flamand ;

2° Les trois premiers volumes de la Collection de monographies ethnographiques, par Cyr. van Overbergh.

— Observations de la Comète 1908 C. (Morehouse), faites à l'Observatoire d'Athènes, avec l'équatorial de Gautier (0,40 m.). Note de M. D. Eginitis.

— Effet électif dans l'ionisation d'un gaz par un champ alternatif. Note de M. Henry-A. Perkins.

— Sur la température de fusion du platine Note de MM C. Féry et C. Chéneveau.

Les divergences signalées dans la détermination du point de fusion du platine tiennent surtout à la nature du milieu gazeux dans lequel a lieu la fusion. On a trouvé en effet, une différence de 30° à 40° environ (soit 1,7 à 2,3 °/$_0$) sur la température de fusion du platine. Il est donc important, dans des déterminations précises du point de fusion du platine d'indiquer les conditions du milieu au moment de la fusion.

— Sur le renversement de la radiation verte émise par l'arc au mercure dans le vide Note de M. A. Perot.

— Sur l'influence des régions extrêmes du spectre dans les phénomènes de solarisation. Note de MM. A. Gargam de Moncetz.

— Compressibilité des gaz entre 0 atmosphère et 3 atmosphères à toute température. Note de M. A. Leduc.

— Phénomènes thermiques accompagnant l'action de l'eau sur la poudre d'aluminium. Note de MM. Kohn Abrest et J. Carvallo.

— Propriétés magnétiques de quelques gaz facilement liquéfiables. Note de M. P. Pascal.

— Oxydation catalytique de l'acide hypophosphoreux par le cuivre. Note de M. J. Bougault.

Si l'on traite de l'hypophosphite de sodium par un grand excès de sulfate de cuivre, il se forme un précipité jaunâtre qui, à l'ébullition, donne des cristaux de cuivre métallique. Si, au contraire, on emploie un excès d'hyposulfite, il se forme un précipité brun kermès, puis en continuant à chauffer au bain-marie bouillant, il se dégage une grande quantité d'hydrogène et le précipité forme une mousse. On recueille cette dernière, on la lave à l'eau bouillie et on la chauffe avec de l'hypophosphite. Il se dégage de l'hydrogène, l'hypophosphite est transformé en phosphate et phosphite Une même quantité de cuivre peut servir à répéter un certain nombre de fois l'opération. Le cuivre obtenu par précipitation du sulfate au moyen du zinc a une action catalytique beaucoup plus faible.

Dans cette réaction, c'est l'eau qui est catalysée en donnant l'hydrogène et en oxydant l'acide hypophosphoreux.

— Sur une exception à la méthode générale de préparation des aldéhydes au moyen des acides glycidiques. Note de M. René Pointet.

La méthode de Darzens qui consiste à préparer les aldéhydes au moyen des acides glycidiques disubstitués n'est pas générale. Pour obtenir les aldéhydes, on prépare d'abord les éthers glycidiques

β-substitués par action des cétones sur l'éther monochloracétique en présence de l'éthylate de sodium. Les éthers sont saponifiés par la quantité théorique de soude concentrée et les acides glycidiques sont mis en liberté par un acide minéral. Les premiers termes se décomposent au moment de leur formation en acide carbonique et aldéhyde, on achève la décomposition au bain-marie. Claisen a remplacé l'éthylate par l'amidure de sodium Si l'on applique cette méthode modifiée par Claisen à la préparation de l'aldéhyde diphénylacétique on n'obtient pas l'aldéhyde. Avec les éthers phényltolylacétique et phénylanisylacétique le même phénomène se passe.

Dans la préparation de l'acide diphénylglycidique au moyen de la benzophénone et de l'éther monochloracétique on obtient l'acide diphénylglycidique qui se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et de l'acide diphénylacétique. Avec les acides phényltolylglycidique et phénylamylglycidique on obtient les acides phényltolyl et phénylamylacétique. Il semble que la présence de 2 atomes de carbone tertiaire au voisinage du groupe CO de la cétone génératrice, soit la cause de la non obtention de l'aldéhyde.

— Sur quelques dérivés halogénés de l'acide γ-oxycrotonique, par MM. Lespieau et Viguier.

Lorsqu'on fixe le brome sur l'acide γ-oxytétrolique en solution éthérée ou chloroformique on obtient un mélange de deux corps : un acide et une latone :

$$CH^2OH - CBr = CBr - CO^2H ; \qquad CH^2 - CBr = CBr - CO \quad (\text{les deux extrémités reliées par } O)$$

La latone identique à celle obtenue par MM. Hill et Cornelison, à partir de l'acide mucobromique ou de l'acide tribromopyromucique, appartient évidemment à la série maléique ; il restait à savoir si l'acide avait une constitution semblable, ou si, au contraire, elle n'appartenait pas à la série fumarique. L'expérience semble démontrer que l'acide a une constitution fumarique ; du reste, on peut passer de l'acide à la lactone au moyen de l'acide bromhydrique.

Maintenant si l'on étudie l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide γ-oxytétrolique, on obtient des résultats différents suivant le mode opératoire. Lorsque l'on dissout l'acide dans l'acide bromhydrique fumant vers 30°, on obtient au bout d'une heure un mélange de deux corps : un acide et une lactone monobromée ; mais si on sature une solution aqueuse de l'acide par un courant d'acide bromhydrique gazeux, de façon à produire une forte élévation de température, on n'obtient guère que la lactone.

On peut facilement fixer l'iode sur l'acide γ-oxytétrolique ; il suffit pour cela de la maintenir en solution tiède en présence de l'iodure de potassium et d'iode. Cet acide fond à 173°-175° avec décomposition. L'acide bromhydrique paraît le lactoniser.

— Théorie de réactions de la dioxycétone en milieu sulfurique. Sa généralisation. Note de M. Demyès.

Les réactions de la dioxycétone sur les phénols ou les composés à fonction phénolique comme la morphine en présence de l'acide sulfurique, sont dues certainement à la transformation en méthylglyoxal qui anhydrisé ou non se condense en milieu sulfurique avec les phénols et les alcaloïdes morphoIiques.

— Sur l'oxydation des alcools par l'action simultanée du tannate de fer et de l'eau oxygénée. Note de M. E. de Stœcklin.

L'alcool se transforme en aldéhyde, puis en acide acétique. Une partie de l'aldéhyde est absorbée par le tannate ; sous l'influence d'un excès d'eau oxygénée, transformation probable d'une partie de l'aldéhyde en peroxyde d'aldéhyde.

— Sur la castration thelygène chez *Zea Mays* L. var : *tunicata*, produite par l'*Ustilago Maydis* D. C. (Corda). Note de M. Chifflot.

— Sur des variations de vignes greffées. Note de M. Baco.

— Influence de la greffe sur quelques plantes annuelles ou vivaces par leurs rhizomes. Note de M. Lucien Daniel.

— Les divisions phytogéographiques de l'Algérie. Note de M. G. Lapie.

— Sur la distinction anatomiques des genres *Lithothamnion* et *Lithophyllum*. Note de Mme Paul Lemoine.

— Sur des cas de céphalisation anormalement multiple chez des Syllidiens en stolonisation. Note de M. Aug. Michel.

— Sur une méthode spéciale d'électro-diagnostic. Note de M. Guyenot.

— Moulages de gravures sur rochers (cupules et pieds) découvertes à l'Ile d'Yeu (Vendée). Note de M. Marcel Baudouin.

— Mouvements sismiques du 9 février 1909. Note de M. Angot.

— Dissolution des poussières ferrugineuses d'origine cosmique dans les eaux de l'Océan. Note de M. Thoulet.

— M. Antoine-B. Mathéossian adresse une note relative à un ballon à voile.

— M. P. Filippi adresse une note intitulée : *Pourquoi l'oiseau vole. Pourquoi l'aéroplane s'enlève. Pourquoi l'aile rotative planante a une grande puissance sustentatrice avec peu de surface.*

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 809 | MAI | Année 1909

LA THÉORIE DE COORDINATION DE M. A. WERNER

ET SON IMPORTANCE POUR LA CHIMIE MINÉRALE

Par le Dr **H. Schwarz** (Zurich).

Tout d'abord je dois entrer en matière en m'excusant. Encore une théorie, se diront les lecteurs, si tentés qu'ils soient d'ignorer ces pages, sachant bien que, en chimie, les théories plus ou moins éphémères, comptent par douzaine. Ce n'est pas d'une de ces théories que je vais entretenir les lecteurs, d'autant moins que le *Moniteur Scientifique*, qui publie ce travail, voit les choses à un point de vue pratique. C'est une théorie que j'aimerais à faire connaître aux lecteurs français. Celle-ci par la force suggestive de son auteur, par la logique irrésistible de ses développements et par l'abondance de ses nouvelles observations expérimentales, n'a pas manqué d'attirer l'attention des plus grands chimistes allemands de nos jours. Cette théorie qui, à son début en 1893, avait rencontré beaucoup d'obstacles, est arrivée maintenant, à la suite de nombreuses controverses de ses partisans et de ses adversaires, à un point de développement, à un état de fixité qui est caractéristique pour toute théorie qui, par un pouvoir démonstratif après des années de lutte, réussit à faire des collaborateurs de ses adversaires.

Si je réussissais à faire voir aux lecteurs, désirant rester en contact avec la chimie pure, de quelles considérations nous attendons les grands progrès en chimie minérale, si je réussissais à lui faire voir par une étude de quelques pages l'importance de la notion de la coordinence pour cette science, je serais heureux de voir là le côté pratique de mon travail. Tout jeune savant, occupé de la recherche et de l'étude des sels complexes en chimie organique ou minérale, sera obligé — tôt ou tard — de connaître les idées de M. A. Werner. Quiconque a eu l'occasion de faire des recherches sur n'importe quelle branche d'une science, saura par expérience que le succès de ses recherches et l'importance de son travail, de ses découvertes, sont plus ou moins garantis par le point de vue sous lequel il envisage son sujet d'étude ; un horizon élargi lui offrira toujours bien plus de nouvelles perspectives qu'un horizon borné, sans doute, et le créateur de la théorie de coordination, M. A. Werner, professeur à l'université de Zurich, et ses collaborateurs nous donnent par leurs travaux le témoignage que la chimie minérale est loin d'être épuisée, comme on le prétendait il y a une quarantaine d'années ; non, au contraire, l'étude approfondie de cette partie si négligée de la chimie a éveillé une nouvelle époque dans notre science.

Mais avant de donner un exposé de cette théorie, il sera utile de démontrer en général l'insuffisance des théories de nos jours et de parler d'abord de la nécessité d'une nouvelle théorie.

I. — Nécessité d'une nouvelle théorie.

En passant en revue les nombreux traités de chimie organique et minérale et en comparant les différentes éditions de ces livres, nous pouvons remarquer que l'augmentation des matières est plus considérable en volume pour la partie organique de ces livres que pour l'autre. L'accroissement des nouvelles éditions est probablement dû à un enrichissement proportionné de la chimie organique, et en effet : les progrès de cette science sont des plus grands. Nous n'avons qu'à nous rappeler que des centaines de produits chimiques nouveaux sortent chaque

année des laboratoires bien installés de nos écoles techniques et industrielles, de nos usines et de nos universités.

Le développement de nos théories en chimie organique est dû surtout à l'hypothèse de la tétravalence du carbone et à la facilité avec laquelle les combinaisons organiques sous ce point de vue se font enregistrer dans le système des composés chimiques. Cette tétravalence du carbone est pour ainsi dire l'idée dominante, le flambeau de la chimie organique. C'est elle qui rend l'étude de cette partie de notre science si agréable. Il n'en est pas de même pour la chimie minérale. Il est impossible d'envisager les faits sous un point de vue aussi unique et général. C'est au fond une science bien peu satisfaisante. Il suffit de se rappeler qu'elle nous fait connaître une grande quantité de combinaisons qui ne peuvent trouver place dans le système qu'à l'aide d'hypothèses plus ou moins nébuleuses qui, par cela même, ne semblent avoir d'autre objet que de nous faire oublier pour le moment que la nature de ces corps, en réalité, nous est complètement inconnue. Prenons par exemple les chlorures doubles d'argent et de potassinm $AgCl.KCl$, les fluorures doubles de silicium et de potassium $SiFl^4.2KFl$, les hydrates des sels métalliques $CoCl^3\,6H^2O$ ou les tétroxalates des métaux alcalins $KHC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$ ou $AzH^4HC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$, etc.

Ad. Würtz nous dit dans son *Dictionnaire de chimie* que ces oxalates doubles ne peuvent être considérés comme de vraies combinaisons atomiques, mais qu'ils sont aux acides bibasiques ce que les sels acides sont aux acides monobasiques. Certainement ! mais ce n'est pas une explication, ce n'est qu'une sorte d'issue qui nous dispense de la tâche de chercher à donner une réponse claire aux problèmes difficiles et pénibles. Du moment que nous cherchons à approfondir nos idées, nous devons nous demander : De quelle manière les atomes sont-ils groupés et fixés dans l'intérieur de la molécule ? quelle est la nature des forces attractives qui fixent une molécule à l'autre et qui effectuent la solidité, la stabilité, l'union de la molécule complexe ? D'où viennent ces nouvelles forces, puisque les valences des atomes qui constituent la molécule sont déjà complètement saturées ? — Un problème suit l'autre. Les questions inexplicables s'amassent. Il n'est pas besoin de dire que bien des chimistes se sont détournés de ces problèmes, déçus de voir la faiblesse de la théorie de la valence dans ces questions, l'impuissance de cette illustre théorie qui avait dirigé la marche triomphale de la science moderne !

C'était l'illustre Kékulé qui nous avait appris que la valeur d'un élément ou d'un atome devait être considérée comme la somme *déterminée et non variable* des unités de valences qui devaient être attribuées à l'atome. Voilà en deux mots en quoi consiste la théorie de la stabilité des valences.

L'admission de telles valeurs déterminées était sans doute la plus simple des suppositions possibles. Elle nous dispense, une fois pour toutes, d'étudier par quelles causes le changement de la valeur atomique serait occasionné. Cette hypothèse si simple nous suffit même encore aujourd'hui pour la plupart des combinaisons organiques, c'est-à-dire du carbone. La chimie organique n'a, pendant un demi-siècle, nullement eu besoin de recourir à une autre hypothèse qu'à celle de la tétravalence du carbone. C'était donc utile et conforme au principe des sciences exactes : d'accepter cette hypothèse et d'essayer de l'appliquer aux autres éléments, au moins jusqu'à ce qu'on eut raison de faire le contraire. Et ce moment arriva. La quantité des combinaisons anormales est énorme.

M. Werner nous a fait connaître (1) une série de chlorures doubles métalliques qui comptent par centaines, le Dr Pfeiffer (2) a énuméré 630 sels doubles, 310 sous forme de bromures et 320 sous forme d'iodures. J'en ai fait de même pour les oxalates doubles dans une étude inédite et j'en ai compté et décrit 466, tous dispersés çà et là dans de nombreuses publications.

Il serait intéressant de connaître le nombre des autres sels doubles, sulfates, nitrates, etc., afin de pouvoir comparer le nombre des combinaisons anormales à celui des combinaisons normales ; il n'est pas nécessaire de dire qu'en chimie minérale ces dernières sont loin d'atteindre le nombre des anormales. Tous ces corps ne se trouvent dans aucun traité de chimie : c'est bien compréhensible et c'est bien excusable, car où était la théorie qui aurait été capable de réunir toutes ces combinaisons sous un point général et unique ?

Il est de grande importance que ces combinaisons qui, autrefois, n'étaient considérées qu'avec une certaine réserve, parce qu'elles n'obéissaient pas aux formules de la théorie des valences, aient trouvé une explication qui, non seulement nous dévoile clairement leur configuration, mais qui indique aussi une nouvelle étape dans le développement de nos idées sur l'enchaînement des atomes.

Mais avant d'entrer en matière il sera utile de nous expliquer un peu plus loin sur la nécessité de nouveaux principes en chimie inorganique.

---

(1) A. Werner. — *Zeitschr. f. an. Chemie*, XIX, 158, **1899**.
(2) P. Pfeiffer — *Habilitationsschrift*, **1902**.

II. — Nécessité de nouveaux principes en chimie inorganique.

Nous venons de voir que la théorie en question s'occupe des combinaisons moléculaires résultant d'un enchaînement de deux ou plusieurs combinaisons simples. Ces corps complexes forment donc une classe spéciale en dehors des combinaisons ordinaires, saturées et non saturées. Ils sont en contradiction avec la théorie des valences stables. Pour se faire une idée de cet enchaînement moléculaire, on se figure en général que les molécules ou radicaux, constituant le complexe, sont fixés ensemble par une force attractive qui est différente de cette force qui agit entre les atomes d'une combinaison simple et que nous appelons « l'affinité ». Tandis que ce genre d'explication semblait suffire au besoin d'un grand nombre de combinaisons moléculaires, comme par exemple le sulfate de cuivre $CuSO^4.5H^2O$, on hésita cependant longtemps à appliquer cette hypothèse aux cyanures doubles de fer et de potassium. La constitution de ces deux sels fut beaucoup discutée, d'abord par Ittner, Porret, Berzélius, ensuite par Gay-Lussac, Liebig, Graham, Otto, Erlenmayer, Remsen, etc. — Voyons un peu de quoi il s'agit. Berzélius, le grand chimiste suédois, considérait le ferricocyanure potassique comme formé par l'addition de deux cyanures simples, suivant la formule $FeCy^2.4KCy$. Si cette formule était juste, l'action de l'acide chlorhydrique concentré devrait dégager de l'acide cyanhydrique, poison violent, en laissant comme résidu le cyanure de fer. Mais rien de cela ! Au lieu d'une telle décomposition nous obtenons un corps cristallin, bien soluble dans l'eau qui, suivant l'analyse chimique, doit être considéré comme l'acide des ferricocyanures potassiques de formule $FeCy^2.4HCy$. Cependant, si cette matière retenait en elle de l'acide cyanhydrique libre, elle devrait être du moins vénéneuse, mais elle l'est aussi peu que son sel potassique ; en outre, le métal lourd, le fer, ne peut être décelé par les réactifs ordinaires avant que la molécule de ces corps ait d'abord été détruite par calcination. On a cependant cherché plus tard à expliquer ces faits étranges en considérant ces cyanures doubles stables comme résultat de la combinaison du métal alcalin avec un radical composé, formé lui-même par l'union intime du cyanogène et du métal lourd $(FeCy^6)K^4$. Il n'a pas été très difficile d'établir des formules qui devaient nous montrer de quelle manière l'enchaînement des cyanogènes pouvait se faire avec le fer d'un côté et le potassium de l'autre. Nous n'en connaissons pas moins d'une demi-douzaine. Mais que dire du ferricochlorure potassique qui devait être considéré par raisons analogues comme corps complexe $(FeCl^6)K^4$ et non comme chlorure double $FeCl^2.4KCl^2$. Il n'était pourtant pas permis d'augmenter ou de diminuer la valeur stable du chlore afin de pouvoir établir des formules structurelles analogues à celles des cyanures ! Les mêmes difficultés se présentèrent par centaines à l'interprétation de beaucoup d'autres sels ; cependant on se contenta de chercher et de former pour chaque expérience extraordinaire une théorie, une explication extraordinaire, et c'est de cette manière que la chimie vit peu à peu diminuer les faits *inexplicables dans le domaine des combinaisons moléculaires*. Nous comprenons maintenant que M. Horstmann dans son *Traite de chimie théorique* de 1885 pouvait prétendre que, sans parler de certaines combinaisons extraordinaires, il ne restait plus que l'étude des halogénides doubles et des sels hydratés : seules classes de combinaisons réfractaires à la théorie de l'enchaînement des atomes. Il termine ses conclusions, au fond aussi intéressantes que spirituelles, par les mots suivants : « Voici les composés qui forcément attireront l'attention des chimistes de l'avenir et certaines observations nous paraissent indiquer qu'une explication uniquement basée sur la théorie de l'enchaînement des atomes n'est tout de même pas chose impossible ». Nous le voyons, M. Horstmann est optimiste. Mais ses prédictions ne se sont pas réalisées. La chimie des combinaisons en question n'a jamais cessé d'être la partie qui causa le plus de soucis aux chimistes. L'opiniâtreté avec laquelle elles résistent à toute discussion théorique, n'était guère propre à rendre leur étude attrayante. Elles furent négligées, en Allemagne jusqu'à 1870 environ, en France jusqu'à nos jours, et la bibliographie française nous montre que les travaux se rapportant aux composés en question sont très peu nombreux et ne consistent qu'en quelques thèses qui ne se font remarquer par aucune idée de quelque importance générale.

Ce fut C. W. Blomstrand qui revint à l'étude des combinaisons anormales dans sa *Chimie contemporaine* parue en allemand en 1869. Il exposa cette théorie — toujours fondée sur les valences stables — avec les déductions les plus rigoureuses. Cet auteur dit une fois, pour nous donner une idée nette sur la difficulté d'éclaircir la nature de ces sels, qu'il n'y existe guère une classe de corps ayant été discutés autant que les sels métalliques ammoniacaux. « On nous présente des volumes entiers (Weltzien, Bödecker, Schiff, etc.), tous remplis de développements théoriques qui doivent servir à leur interprétation. On connaît les théories de Berzélius et de Claus, la théorie ammoniacale de Gerhardt, les théories de l'ammonium de Hofmann, Weltzien, Kolbe, Bödecker, Schiff, etc. »

Cette œuvre de Blomstrand est d'autant plus remarquable que son esprit inventif lui a fait prévoir des rapports qui d'ailleurs n'ont reçu leur démonstration expérimentale que bien plus tard, par les recherches de Jörgensen. Ce grand chimiste danois a bien mérité pour ses recherches sur les composés moléculaires, dont le résultat consiste en somme dans la vérification des idées

de Blomstrand. Cependant M. A. Werner a démontré clairement dans sa première thèse sur la constitution chimique des combinaisons inorganiques, publiée dans *Zeitschr. f. a. Chemie*, que ses conclusions portent à faux. Notons bien que M. Jörgensen établit la formule suivante pour les halogénides chromiques hexammoniés $CrCl^3 . 6\,AzH^3$:

$$Cr \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl \end{cases}$$

Cette formule qui sert de base à une grande classe de combinaisons anormales fut cependant corrigée plus tard par Jörgensen lui-même pour pouvoir mieux expliquer les étranges phénomènes de la dissociation de ces sels. Voici la seconde formule :

$$Cr \begin{cases} AzH^3 - AzH^3 - AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - Cl \end{cases}$$

Mais M. A. Werner réussit à lui démontrer si bien l'insuffisance même de cette formule que M. Jörsensen se vit placé dans l'alternative ou de s'avouer vaincu, ou de mettre dans une troisième formule aussi le dernier atome de chlore en liaison directe avec le chrome par l'intermédiaire d'un seul atome d'ammoniaque. La nouvelle formule fut :

$$(AzH^3)^3Cr \begin{cases} AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - Cl \end{cases}$$

Mais nous voyons que cette modification l'obligea jadis à abandonner la trivalence du chrome et à se rallier à la nécessité de nouveaux principes concernant les composés anormaux.

Vu la quantité énorme des sels connus, on ne manquerait pas de se perdre complètement dans ce vaste territoire, si nous ne possédions dans la théorie de M. A. Werner un guide qui nous permet de voir toujours clair dans ce labyrinthe de phénomènes étranges.

III. — Résumé des principes de la théorie de A. Werner.

L'expérience nous fait connaître différents types de sels métalliques combinés à l'ammoniaque. Quant aux métaux tribasiques nous trouvons dans la littérature les types suivants :

(1)	$MeX^3 . 6\,AzH^3$ (1)	*p. e.*	$CrCl^3 . 6\,AzH^3$
(2)	$MeX^3 . 5\,AzH^3$	*p. e.*	$Co\,(AzO^3)^3 . 5\,AzH^3$
(3)	$MeX^3 . 4\,AzH^3$	*p. e.*	$CoCl^3 . 4\,AzH^3$
(4)	$MeX^3 . 3\,AzH^3$	*p. e.*	$Ir\,(AzO^2)^3 . 3\,AzH^3$

Les formules dérivées de la composition analytique de ces sels sont très simples, mais elles ne suffisent nullement pour l'explication soit des propriétés les plus connues, soit des réactions les plus ordinaires.

Voyons comme ces sels se comportent avec le nitrate d'argent :
Le premier précipite tout le chlore X^3 ou Cl^3 à l'état de AgX ou AgCl,
Le deuxième ne précipite que deux atomes de chlore X^2,
Le troisième qui d'ailleurs n'est connu que sous forme de nitrite, n'en précipite qu'un seul,
Le quatrième ne produit aucun précipité.

Ces faits nous prouvent que :

a) En pratique : ces combinaisons contiennent des radicaux acides X de différent caractère.

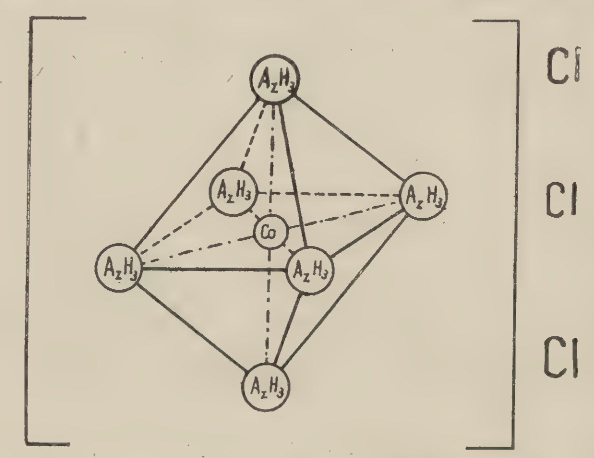
b) En théorie : que l'enchaînement de ces radicaux ne peut nullement s'effectuer pour tous de la même manière.

Retenons le fait qu'une partie des X est sans doute ionisable, tandis que l'autre ne l'est pas. Séparons donc aussi dans nos formules ci-dessus les X ionisés des X non ionisés :

(1)	$Co . 6\,AzH^3$	⟶	X^3	ou	$Co\,(AzH^3)^6$	⟶	X^3
(2)	$Co . 5\,AzH^3 . X$	⟶	X^2	ou	$Co\,(AzH^3)^5 . X$	⟶	X^2
(3)	$Co . 4\,AzH^3 . X^2$	⟶	X	ou	$Co\,(AzH^3)^4 . X^2$	⟶	X
(4)	$Co . 3\,AzH^3 . X^3$	⟶	...	ou	$Co\,(AzH^3)^3 . X^3$	⟶	...

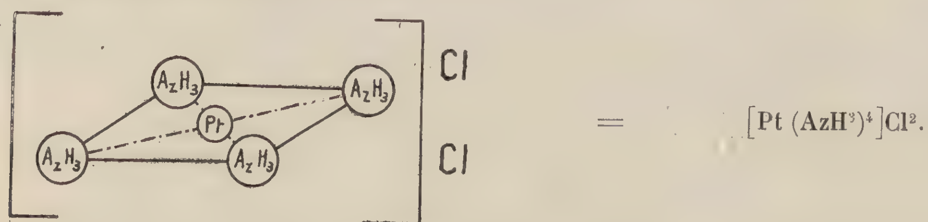
(1) Me = Métaux lourds : Cr, Co, Ru, Ir, Fe, Pt, Pd.
X = ions : Cl, Br, J, Fl, AzO^2, AzO^3, etc.
Les formules des ouvrages doivent être dédoublées ; les formules $Co^2Cl^6 . 12AzH^3 . 2H^2O$ — $Co^2(AzO^2)^6 . 6\,KAzO^2$, etc., — si répandues qu'elles soient dans la littérature chimique — sont fausses (Voir Werner, *l. c.*).

Ainsi nous arrivons aux formules de M. A. Werner. Elles nous révèlent sous cette forme déjà un fait des plus curieux, un mystère, pour le moment au moins un des plus mystérieux : C'est le nombre six. Nous voyons que dans nos formules l'atome métallique est toujours combiné à six radicaux. Déjà Blomstrand s'en était aperçu, et M. Werner nous montre que c'est un phénomène fondamental dans la chimie des combinaisons anormales et que ce nombre six est même indépendant du caractère de l'atome métallique. Voici ce que Werner nous en dit : Du moment que l'atome est considéré comme point matériel occupant par sa grandeur un certain volume dans l'espace, il est impossible de croire que les effets de l'affinité ne se manifestent que dans un rayon dans un plan autour de l'atome. Cette réflexion, si simple et si naturelle au fond, nous mène à l'hypothèse que pour les valences, en général, les points de départ ne sont pas disposés suivant un plan, mais qu'ils doivent occuper tout l'espace autour de l'atome. Sans doute que dans nos combinaisons moléculaires l'atome métallique formera le centre de cette association de radicaux et que ce centre sera entouré d'une sphère, d'un assemblage de six radicaux, situés aux sommets d'un octaèdre formant pour ainsi dire le corps qui renferme le noyau, première sphère autour du centre métallique. Cette association moléculaire, de grande stabilité, en général, est remarquable par la faculté de lier encore un certain nombre de radicaux en dehors de cette sphère. La configuration de $[Co(AzH^3)^6]Cl^3$ serait :



Remarquons bien que la question de la position des trois Cl en dehors de la sphère octaédrique ne peut nous arrêter. Nous ne possédons pas de méthode qui nous permette de déterminer le lieu d'attache de radicaux si mobiles.

M. Werner a introduit en chimie l'idée de la « coordinence » des atomes. Il entend par là le nombre des atomes ou groupes d'atomes qui se coordonnent à l'atome central pour former une association moléculaire, un radical complexe. La « coordinence dans l'espace » est de six et renferme la plupart des éléments, tandis que la « coordinence sur un plan » est de quatre et se rapporte à un groupe d'éléments bivalents : Pt, Pd, Cu, etc. Ces métaux nous donnent des combinaisons du type suivant :



$= [Pt(AzH^3)^4]Cl^2.$

Dès ce moment, nous avons donc à distinguer entre la « valence » (v) d'un atome et sa « coordinence (c). » En général, les deux sont différentes l'une de l'autre, comme le montrent les exemples suivants :

Co, Fe, Cr :	$v = 3$,	$c = 6$
Pt, Pd :	$v = 2$ ou 4,	$c = 4$ ou 6
Cu, Hg :	$v = 1$ ou 2,	$c = 4$
C :	$v = 4$,	$c = 4$, etc.

Dans les sels hexammoniés la valence des ions extérieurs correspond toujours à celle de l'atome métallique situé dans le centre du noyau :

Bivalent :	Trivalent :	Tétravalent :
$[Ni(AzH^3)^6]X^2$	$[Co(AzH^3)^6]X^3$	$[Pt(AzH^3)^6]X^4$
$[Cd(AzH^3)^6]X^2$	$[Cr(AzH^3)^6]X^3$	$[Si(AzH^3)^6]Cl^4$
$[Cu(AzH^3)^6]X^2$	$[Rh(AzH^3)^6]X^3$	$[Sn(AzH^3)^6]I^4$

L'expérience nous prouve donc que l'introduction de molécules saturées, de molécules neutres entre l'atome métallique et les halogénides X, n'a aucune influence sur le caractère électrolytique de l'atome central.

Les formules ci-dessus se rapportent à la constitution des sels à l'état solide. En dissolution les sels se dédoublent comme tout composé binaire en deux ions. La décomposition est toute simple ; elle s'effectue de manière que les radicaux de la sphère extérieure se détachent du radical complexe de la première sphère de la manière suivante :

$\left[Me^{III}(AzH^3)^6\right]^{+++}_{\cdot\cdot\cdot}$	Cl — Cl — Cl —
Ion complexe (électropositif).	Ions simples (électronégatifs).

Tandis que les groupes de la sphère extérieure se montrent d'une grande mobilité, le noyau moléculaire est caractérisé par une stabilité surprenante. L'ammoniaque ne le décompose que très lentement, même par l'ébullition prolongée, la soude caustique ne le désagrège pas, l'hydroxyde d'argent ne fait que de priver le chlorure de son chlore, n'étant nullement capable de changer l'architecture intérieure de la molécule.

Passons maintenant à d'autres conclusions de cette théorie : Vu qu'il existe parmi les sels métalammoniacaux les types suivants :

I. $\left[Me\,(AzH^3)^6\right]X^3$: Halogénide métallique hexammonié.

II. $\left[Me\,{(AzH^3)^5 \atop Cl}\right]Cl^2$: Chlorure métallique chloré-pentammonié.

III. $\left[Me\,{(AzH^3)^4 \atop Cl^2}\right]Cl$: Chlorure métallique bichloré-tétrammonié.

IV. $\left[Me\,{(AzH^3)^3 \atop Cl^3}\right]$: Métal trichloré-triammonié.

nous pouvons remarquer que le noyau perd successivement son caractère électropositif au fur et à mesure que le nombre des groupes électronégatifs, s'introduisant dans le radical complexe, augmente. Aussitôt que l'atome central métallique, toujours électropositif, est entouré d'un nombre de groupes électronégatifs correspondant à la valeur de l'atome central, le tout, le complexe devient neutre, par exemple :

Bivalent :	Trivalent :	Tétravalent :
$\left[Cd^{II}\,{(AzH^3)^2 \atop Cl^2}\right]$	$\left[Co^{III}\,{(AzH^3)^3 \atop (AzO^2)^3}\right]$	$\left[Pt^{IV}\,{(AzH^3)^2 \atop Cl^4}\right]$
$\left[Cu\,{(AzH^3)^2 \atop Cl^2}\right]$	$\left[Ir\,{(AzH^3)^3 \atop (AzO^2)^3}\right]$	$\left[Pd\,{(AzH^3)^2 \atop Br^4}\right]$

Et vraiment les expériences de M. Werner qui, d'ailleurs, avaient été impatiemment attendues, ont réussi à démontrer d'une manière incontestable qu'en dissolution aqueuse les sels de ce type ne se dissocient pas. Il est évident aussi que dans une telle molécule neutre l'introduction de nouveaux radicaux électronégatifs au dépens des AzH^3 doit être considérée comme une addition d'énergie électronégative et évidemment celle-ci devra lui imposer un caractère électronégatif. Ce caractère sera d'autant plus prononcé que le nombre des électrons introduits dans la molécule augmentera. Nous arriverons ainsi successivement aux ions complexes suivants :

$$\left[Me\,{Cl^4 \atop (AzH^3)^2}\right]^{-}_{\cdot} \qquad \left[Me\,{Cl^5 \atop (AzH^3)}\right]^{--}_{\cdot\cdot} \qquad \left[Me\,Cl^6\right]^{---}_{\cdot\cdot\cdot}$$

parties de combinaisons chargées à leur tour d'un à trois électrons négatifs. Il en résulte que ces fractions de molécules devront, pour former des molécules neutres, se réunir avec des ions R de

caractère opposé, par exemple, K, Na, Rb, Ca, Ba, Sr, Ag, etc. Ainsi nous arriverons aux types suivants :

V. $\left[Me \begin{matrix}(AzH^3)^2 \\ Cl^4\end{matrix}\right] R$: Potassium métallique tétrachloré-biammonié.

VI. $\left[Me \begin{matrix}(AzH^3) \\ Cl^5\end{matrix}\right] R^2$: Potassium métallique pentachloré et ammonié.

VII. $\left[Me\ Cl^6\right] R^3$: Potassium métallique hexachloré.

qui, ajoutés aux quatre types précédents, nous fournissent une série continue de sept types caractéristiques. Nous voyons aussi que le dernier type nous représente celui des sels doubles dont la formule généralisée $[MeX^6]R^3$ nous fait connaître de nombreux représentants ; par exemple :

$[Co\ (AzO^2)^6]\ K^3$	$[Mn\ Cy^6]\ R^3$	$[Pt^{IV}\ Cl^6]\ K^2$
$[Ir\ Cl^6]\ R^3$	$[Fe^{III}\ Cy^6]\ K^3$	$[Pt\ (C^2O^4)^2]\ K^2$
$[Cr\ Fl^6]\ R^3$	$[Fe^{II}\ Cy^6]\ K^4$	$[Al\ Fl^6]\ R^3$
$\left[Fe^{II} \begin{matrix}Cy^5 \\ AzO^2\end{matrix}\right] Na^4$	$\left[Fe^{II} \begin{matrix}Cy^5 \\ SO^3\end{matrix}\right] Na^4$	$\left[Fe^{II} \begin{matrix}Cy^6 \\ H^2AsO^3\end{matrix}\right] Na^4$

IV. — Les sels doubles.

Après avoir appris à connaître les sels doubles comme dérivés des sels métalammoniacaux, la théorie de coordination nous fait prévoir qu'il doit être possible de transformer les uns dans les autres. Puisque le noyau complexe des sels doubles (t. VII) est, en général, moins stable que celui des sels du type I et que l'action des mêmes réactifs sur les sels doubles produit plus facilement un changement de la molécule complexe, on comprendra bien que les transformations du type VII au type I seront plus faciles à effectuer que celles de I à VII. Voici quelques exemples :

Avec le chlorure double de platine et de potassium on obtient par l'action de l'ammoniaque les réactions suivantes : (1)

$$[Pt\ Cl^4]\ K^2 \xrightarrow{(AzH^3)} \left[Pt \begin{matrix}AzH^3 \\ Cl^3\end{matrix}\right] K$$

$$[Pt\ Cl^4]\ K^2 \xrightarrow{2\ AzH^3} \left[Pt \begin{matrix}(AzH^3)^2 \\ Cl^2\end{matrix}\right]$$

$$[Pt\ Cl^4]\ K^2 \xrightarrow{3\ AzH^3} \left[Pt \begin{matrix}(AzH^3)^3 \\ Cl\end{matrix}\right] Cl$$

$$[Pt\ Cl^4]\ K^2 \xrightarrow{4\ AzH^3} \left[Pt\ (AzH^3)^4\right] Cl^2$$

Dans le chrome oxalaté potassique on peut substituer le radical de l'acide oxalique successivement par l'éthylènediamine (en) :

$$[Cr\ (C^2O^4)^3]\ K^3\ (2) \xrightarrow{en} \left[Cr \begin{matrix}(C^2O^4)^2 \\ en\end{matrix}\right] K$$

$$[Cr\ (C^2O^4)^3]\ K^3\ (2) \xrightarrow{2\ en} \left[Cr \begin{matrix}C^2O^4 \\ en\ 2\end{matrix}\right] C^2O^4K$$

$$[Cr\ (C^2O^4)^3]\ K^3\ (3) \xrightarrow{3\ en} \left[Cr\ en\ 3\right] \begin{matrix}C^2O^4 \\ C^2O^4K\end{matrix}\ (4)$$

Ces deux exemples suffiront quoiqu'on en connaisse beaucoup d'autres.

---

(1) Cossa. — *Berliner Berichte*, XXIII, 2502 (**1890**).
(2) H. Schwarz. — *Thèse de doctorat*, **1903**. — (3) A. Werner. — *Berl. Ber.*, XL, 37 (**1907**).
(4) Remarquons que l'éthylènediamine (en) remplace comme « diamine » deux AzH^3 par molécule ; le radical bivalent C^2O^4 correspond donc également à deux Cl.

V. — Les sels hydratés.

M. Werner a eu ensuite le grand mérite d'avoir prouvé que les hydrates ou sels hydratés, de même que les sels doubles peuvent être considérés comme dérivés des sels ammoniacométalliques et, par conséquent, doivent être en rapport très intime avec ces deux classes de combinaisons. Cependant les recherches qui se rapportent aux relations des hydrates avec les sels doubles et les combinaisons métalliques ammoniacales ont démontré que le traitement de ces hydrates, en général, présente beaucoup de difficultés et demande de l'attention, de la patience et des précautions de la part du chimiste, parce que la matière dissolvante, c'est-à-dire l'eau ordinairement, les décompose facilement. Malgré cela, les résultats obtenus ont conduit, quant à la nature et à la constitution des hydrates, à un éclaircissement qui doit nous remplir de joie et d'espérance, puisque nous pouvons entrevoir déjà maintenant la voie qui nous permettra de pénétrer plus loin dans des domaines encore peu connus.

On peut remarquer qu'un grand nombre de sels métalliques ayant la faculté de fixer de l'ammoniaque en formant des sels hexamoniés $MeX^3 . 6AzH^3$ paraissent très souvent sous forme de sels hydratés, contenant six molécules d'eau :

$$Me^{II}X^2 . 6H^2O \quad — \quad Me^{III}X^3 . 6H^2O \quad — \quad Me^{IV}X^4 . 6H^2O.$$

Nous citons :

$$NiCl^2.6aq \quad — \quad NiS^2O^3.6aq \quad — \quad Ni(IO^3)^2.6aq \quad — \quad CoCl^2.6aq \quad — \quad ZnSiFl^6.6aq$$
$$MgCl^2.6aq \quad — \quad FeCl^3.6aq \quad — \quad \text{etc., etc.}$$

Ce fait ne peut être mis sur le compte du hasard ; il doit y avoir une cause plus profonde. Après avoir étudié les rapports entre les sels doubles et les sels métalammoniacaux, nous serons portés à admettre que là le même fait devra ici s'expliquer de la même manière : En effet, M. Werner admet que l'atome métallique central, non seulement a la faculté de réunir autour de lui six molécules d'AzH^3 ou six radicaux de caractère électronégatif, en formant une sphère moléculaire, mais que l'atome métallique de n'importe quel sel inorganique simple tend à occuper les six sièges de coordination par des molécules d'eau. M. Werner nous montre les formules suivantes pour les sels hydratés :

$$[Ni(OH^2)^6]S^2O^3 \quad [Cr(OH^2)^6]Cl^3 \quad [Ni(OH^2)^6]Cl^2 \quad [Co(OH^2)^6]Cl^2 \quad [Zn(OH^2)^6]SiFl^6, \text{etc.}$$
$$[Fe(OH^2)^6]Cl^3 \quad [Mg(OH^2)^6]Cl^2.$$

Si ces conclusions sont justes, il doit être possible de prouver par l'expérience que ces six molécules d'eau peuvent être remplacées tour à tour par d'autres molécules, comme AzH^3, par exemple. M. Werner nous a prouvé jusqu'à l'évidence ces conclusions par la démonstration de l'existence d'une série continue ayant la constitution suivante :

(1) $\left[Cr\ (OH^2)^6\right]Cl^3$: Sel violet (Chlorure chromique hexahydraté).

(2) $\left[Cr \begin{matrix} (OH^2)^5 \\ AzH^3 \end{matrix}\right]Cl^3$: —?— Inconnu encore.

(3) $\left[Cr \begin{matrix} (OH^2)^4 \\ (AzH^3)^2 \end{matrix}\right]Cl^3$: Sel bleu-rouge (Chlorure chromique biammonié-tétrahydraté).

(4) $\left[Cr \begin{matrix} (OH^2)^3 \\ (AzH^3)^3 \end{matrix}\right]Cl^3$: Sel rouge-bleuâtre (Chlorure chromique triammonié-trihydraté).

(5) $\left[Cr \begin{matrix} (OH^2)^2 \\ (AzH^3)^4 \end{matrix}\right]Cl^3$: Sel rouge (Chlorure chromique tétrammonié-bihydraté).

(6) $\left[Cr \begin{matrix} OH^2 \\ (AzH^3)^5 \end{matrix}\right]Cl^3$: Sel rouge (Chlorure chromique pentammonié-hydraté).

(7) $\left[Cr\ (AzH^3)^6\right]Cl^3$: Sel jaune (Chlorure chromique hexammonié).

Ce tableau nous fait voir aussi que la couleur des sels dépend beaucoup de la nature des radicaux liés à l'atome central ; c'est ainsi que nous nous voyons dans la possibilité de pouvoir prédire la couleur de corps encore inconnus : probablement le chlorure de chrome pentahydraté ammonié (2) sera d'un beau bleu foncé tirant sur le violet.

Notons bien que des transformations analogues nous permettent de démontrer les relations analogues des hydrates et des sels doubles.

VI. — Anomalies de la théorie.

Tout le monde sait que les sulfates métalliques contiennent ordinairement sept molécules d'eau, le sulfate de cuivre n'en a que cinq. Qu'en dit notre théorie ? En outre, le pentachlorure d'antimoine, par exemple, forme, quoique la coordinence de l'antimoine soit certainement égale à six, les chlorures doubles suivants :

$$SbCl^7Mg . 7\,H^2O \qquad SbCl^8Fe . 8\,H^2O,$$

où le radical complexe semble contenir plus de six atomes de chlore. Nous connaissons beaucoup d'autres anomalies encore ; mais la théorie de coordination les renferme toutes. Quant aux exemples cités, R.-F. Weinland et J. Schmid ont démontré que dans chacune des dissolutions acidulées et fraîchement préparées, une partie du chlore dont le nombre des atomes correspond toujours à la coordinence n'est pas précipitable, tandis que le reste du chlore est décelé par les réactifs ordinaires et se précipite : phénomène qui s'explique très bien par les formules suivantes :

$$[SbCl^6]\,MgCl . 7\,H^2O \qquad [SbCl^6]\,FeCl^2 . 8\,H^2O.$$

Quant aux hydrates anormaux, l'expérience prouve que les molécules H^2O dépassant la coordinence de l'atome central, peuvent être facilement enlevées soit par la simple dessiccation du sel sous cloche ou dans l'étuve à 60-100° C, tandis que les molécules d'eau qui forment le complexe résistent à ces opérations. Le sulfate de cuivre, par exemple, n'abandonne d'abord qu'une molécule d'eau et forme ensuite un sel complexe qui, à son tour, comme on le sait, perd à une température plus élevée aussi le reste de son eau en changeant de couleur. Ce sulfate répond donc aux formules :

$$[Cu\,(OH^2)^4]\,SO^4 . H^2O \text{ (bleu)} \longrightarrow [Cu\,(OH^2)^4] \text{ (bleu)} \longrightarrow CuSO^4 \text{ (blanc)},$$

et nous voyons que le changement de couleur ne s'effectue que lorsque commence la décomposition du noyau moléculaire, ce qui nous prouve que les OH^2 autrefois considérés comme quantité négligeable, sont d'une importance fondamentale pour la constitution des sels hydratés. Ainsi nous avons aussi les formules :

$$[Ni\,(OH^2)^6]\,SO^4 . H^2O \qquad [Co\,(OH^2)^6]\,SO^4 . H^2O \qquad [Fe\,(OH^2)^6]\,SO^4 . H^2O, \text{ etc.}$$

L'hypothèse qu'une partie de l'eau soit liée au radical extérieur, n'a rien d'extraordinaire ; rappelons-nous seulement la tendance de l'acide sulfurique à se combiner avec l'eau en formant une série d'hydrates différents. Cette propriété est si bien connue que dans tous les laboratoires l'acide sulfurique est employé comme un des meilleurs agents pour la dessiccation de toutes espèces de substances.

La place nous manque pour parler plus longuement de cette théorie, de ses conclusions et de ses applications. Pour de plus amples détails je recommanderai à ceux que cela intéresse la lecture de M. A. Werner lui-même qui a été amené plusieurs fois à exposer succinctement ses idées et qui, ensuite, a publié, en 1905, un livre en allemand sous le titre : *Conceptions modernes en chimie minérale.*

Ce livre (1) vient justement de paraître en deuxième édition, largement augmentée, contenant en plus le résultat des recherches de ces dernières années et l'application des nouvelles idées sur la théorie des bases et des acides, la théorie de l'hydrolyse, la constitution des sels métalammoniacaux contenant plus d'un atome centrale et la théorie des « sels complexes métalliques intérieurs ». On nous permettra de citer quelques mots tirés de la préface de la nouvelle édition, dans laquelle M. A. Werner dit : « J'espère qu'il me sera devenu possible de mettre au clair les rapports entre les notions du problème de la valence paraissant si hétérogènes et de préparer le terrain qui — probablement dans un bien prochain avenir — servira de base à une « théorie de valence » vraiment unitaire ». — Nous le répétons encore une fois : Bien que cette manière d'envisager la constitution de ces composés ne cadre pas très bien avec l'idée que nous nous faisons ordinairement de la constitution des sels, elle a si bien été confirmée par tous les faits observés dans la classe des composés ammoniacaux métalliques qu'il n'y a guère à en douter ; tôt ou tard un jour viendra où les chimistes étrangers seront aussi portés à prendre part à l'étude, à la discussion et à la culture de cette théorie.

---

(1) A. Werner. — *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* (Verlag Vieweg et Sohn, Braunschweig). — I. Aufl., **1905**, 189 pages. — II. Aufl., **1909**, 295 pages.

JULIUS THOMSEN

J. Thomsen, docteur en philosophie et en médecine, Président de la Société danoise des sciences, professeur honoraire de l'Université de Copenhague, vient de s'éteindre dans cette ville le 13 février 1909, ayant presque accompli sa quatre-vingt-troisième année. Il était né le 16 février 1826. Il avait débuté dans la science, de bonne heure et avec éclat. A l'âge de 24 ans, il était nommé assistant au Polyteknikum de sa ville natale et, un peu après, en 1850, il postulait une chaire de chimie. Il devint successivement privat-docent de physique à l'école militaire, professeur ordinaire de chimie à l'Université, situation qu'il occupa de 1866 à 1891, et directeur du Polytechnikum en 1892. En 1888, la Société danoise des sciences l'avait appelé à sa présidence.

J. Thomsen, indépendamment des recherches magistrales dont le *Moniteur* (1) a fait connaître le principe essentiel et qui ont eu une si grande importance dans l'établissement de la thermochimie, a joué un rôle important en chimie industrielle. Il fut le créateur de l'industrie de la soude à la cryolithe. Connu depuis 1795, ce minéral qui provenait du Groënland, resta sans examen chimique sérieux jusqu'en 1823 où Berzélius l'analysa. Ce n'est qu'en 1856 qu'un chargement vraiment important parvint en Europe, à Copenhague. Les *Kemische Fabriker* d'Oeresund s'occupèrent deux ans plus tard du traitement de ce produit suivant un plan que leur avait tracé Thomsen. Le succès fut complet et bientôt d'autres fabriques s'installèrent à Harbourg, à Goldenschmieden, à Varsovie et en Amérique à Natrona près Pittsburg et à Philadelphie. Depuis 1898 ces deux dernières fabriques sont même les seules qui produisent le bicarbonate de sodium et l'alumine à partir de la cryolithe.

Cette industrie qu'il fallait établir de toutes pièces occupa les premières années de la vie scientifique de Thomsen, mais une fois le procédé mis au point il put s'adonner avec plus de liberté à ses recherches de science pure.

Physicien distingué autant que chimiste, Thomsen avait commencé ses travaux par des recherches sur la détermination de l'équivalent mécanique de l'énergie électrique. Son attention fut fixée pendant quelque temps presque totalement sur l'électricité et l'amena à étudier une série de questions intéressantes.

Une fois dégagé des préoccupations que lui avait données l'établissement de l'industrie de la soude à la cryolithe, il reprit une idée qui l'avait déjà préoccupé et qu'il ne devait plus abandonner pendant un demi-siècle : l'étude de l'effet thermique accompagnant la dissolution, la combinaison et la combustion.

Avec le chimiste russe Hesse (1842) et le physicien français J.-A. Favre, le savant danois Julius Thomsen fut le créateur de la thermochimie dont il devint le véritable fondateur par la publication de sa *Thermochemische Untersuchungen* en 4 volumes, **1882-1886**, librairie Barth, Leipsik.

Aussi comme tant d'autres, et comme J.-A. Favre l'avait déjà fait, dût-il réclamer contre les méthodes d'accaparement de Marcelin Berthelot, qui espérait s'emparer des méthodes et des résultats du travail des autres pour se créer un continuel sujet de réclame, une petite mesure calorimétrique tous les huit jours, faite par ses nègres et publiée sous son nom.

Fatigué de voir un intrus venu 20 ans après les autres chercher à le dépouiller, grâce au travail de son personnel qui avait pour guides ses recherches et ses résultats, Julius Thomsen, finit par se fâcher et fit paraître dans les *Berichte der deutschen Chemichen Gesellschaft*, t. VI, p. 423, **1873**, la note suivante (2) :

« Pendant les dernières 6 à 7 années, M. Berthelot s'est posé aussi souvent que ses travaux littéraires lui en ont fourni l'occasion en initiateur de différentes thèses fondamentales de la thermochimie. Bien que, déjà en 1853 et 1854, par conséquent 14 ans avant M. Berthelot, j'aie développé d'une manière réglée et systématique et publié les plus importantes de ces synthèses, j'ai accueilli jusqu'ici par le silence les prétentions injustifiées de M. Berthelot, espérant toujours qu'il finirait avec le temps par se mettre au courant de la bibliographie de ce sujet, et par reconnaître son erreur.

« Mais, comme dans sa dernière publication, M. Berthelot persiste toujours dans la voie qu'il a adoptée, je me permets de reproduire ici littéralement quelques paragraphes des Mémoires publiés sous le titre : « Grundsätze eines thermochemischen Systems » dans les *Poggendorff's Annalen* en **1853** et **1854**. »

Suit l'énumération qu'on trouvera dans le *Moniteur Scientifique* et l'auteur ajoutait :

« La lecture attentive des Mémoires cités plus haut montrera que ce que M. Berthelot a écrit 14 ans plus tard, n'ajoute rien d'essentiel, même au contraire, par suite du manque de critique

(1) **1905**, p. 561, 632 ; **1906**, p. 81, 161, 163, 431.
(2) *Moniteur Scientifique*, février **1903**, p. 91.

dans l'utilisation des observations antérieures, M. Berthelot a introduit dans la question une foule d'erreurs, ainsi que je l'ai souvent montré dans les BERICHTE ».

« J'appelerai encore ici l'attention sur le fait que la *méthode de la décomposition partielle* dont M. Berthelot se sert dans ses recherches sur l'action réciproque des bases et des acides en solution aqueuses, qui forment la suite de mon travail intitulé « Ueber die Berthollets'che Affinitäts Theorie » (*Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVIII, p. 65) a été exposée pour la première fois par moi, *l.*, *c.*, p. 86 ; elle est comme je l'ai montré, une simple application des principes fondamentaux du dégagement de chaleur que j'ai développés il y a 20 ans (*Poggendorff's Annalen*, t. LXXXVIII, p. 355, § 7). »

En 1905, Julius Thomsen faisait paraître à Copenhague sous le nom de « Termokemiske Resultater » un résumé détaillé des résultats numériques et théoriques de son grand *Traité de thermochimie*. Il en existe une édition anglaise et allemande ; c'est l'abrégé de la thermochimie qui se trouve à l'Etranger entre les mains de tous les physiciens et chimistes.

En 1906, Julius Thomsen adressait au *Moniteur Scientifique* son mémoire paru dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1905**, LIII, 3, pour que la traduction en fut faite ([1]).

Il était intitulé *Critique de la valeur absolue des méthodes calorimétriques*.

Il avait pour but de mettre les chimistes en garde contre les *données et lois numériques* de la *Thermochimie* de Berthelot parue en 1887.

« Les données, disait-il, fournies à propos des combinaisons volatiles les ont induits en erreur, et j'ai jugé alors opportun de mettre en garde, contre l'emploi sans critique de ces données afin de prévenir autant que possible une surproduction de publications scientifiques qui seraient dénuées de valeur.

« Plusieurs des anciennes communications de Berthelot présentent dans ce sens des exemples qui doivent engager à se tenir sur ses gardes. Deux de ses publications sur les chaleurs de formation des nitrates et des combinaisons oxygénées de l'azote renferment un grand nombre de données et de développements théoriques qui cependant se basent toutes sur des chaleurs de formation présumées de l'oxyde azotique AzO. »

« M. Berthelot calcula ces valeurs en partant de la chaleur de combustion mesurée par Bunsen pour une poudre d'une certaine sorte et il trouva la valeur + 6 900 calories qu'il employa comme valeur fondamentale pour le calcul des grandeurs cherchées. Sa deuxième publication ([2]) conclut dans les termes suivants : — Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très important dans les études de philosophie chimique. — Malheureusement le contenu des deux publications est absolument sans valeur et erroné, car la chaleur de formation de l'oxyde azotique est non pas + 6 900 calories, mais — 21 575 calories. »

Julius Thomsen ajoutait encore, et ceci justifie toutes les accusations que l'on a pu porter contre Marcelin Berthelot et ses prétendues recherches.

« Quelques années plus tard, M. Berthelot publia ([3]) une nouvelle table sur les effets thermiques en question qui concordait complètement avec mes données publiées auparavant, par exemple :

Réactions	Thomsen	Berthelot
(Az, O)	— 21 575 calories	— 21 600 calories
(Az, O^3, H)	+ 41 510 »	+ 41 600 »
(Az^2, O^3, H^4)	+ 83 060 »	+ 87 900 »
(Az, O^3, K)	+ 119 480 »	+ 117 700 »
(Az, O^3, Ag)	+ 28 740 »	+ 28 740 »
(Az^2, O^6, Pb)	+ 105 500 »	+ 105 600 »

« De sorte que l'on pourrait être tenté de supposer une confusion dans laquelle Berthelot aurait publié mes résultats au lieu des siens. »

Julius Thomsen aurait pu s'écrier *Teneo lupum auribus* puisque le même Berthelot qui avait donné le chiffre de + 6 900 calories pour la chaleur de formation de l'oxyde azotique, publiait effrontément comme *résultat de ses mesures* le chiffre de — 21 600 ; il préfère ajouter ironiquement. « Mais comme M. Berthelot fait ressortir expressément que toutes les données sont les résultats de ses propres mesures, il a donc reconnu la justesse de mes données antérieures ».

Si nous nous sommes étendus sur la partie thermochimique de l'œuvre de Julius Thomsen, c'est parce qu'il est important que l'on n'oublie pas en France, qu'en publiant ses *Thermochemische Untersuchungen*, il avait le droit de s'écrier : *Exegi monumentum ære perennius*. Le

(1) *Moniteur Scientifique*, mars **1906**, p. 161.
(2) *Ann. de Ch. et de Phys.* [4], XXII, 65 et 97.
(3) *C. R.*, XC, 779.

nombre considérable de mesures *qu'il fit lui-même* comme il l'a maintes fois proclamé, ne sauraient être mise en parallèle avec celles de Marcelin Berthelot qui étaient faites un peu par tout le monde. Elles ont la valeur qu'ont encore aujourd'hui les mesures de Regnault en physique. Il est donc bien juste que l'on n'enlève pas en France à Julius Thomsen la gloire d'avoir fondé la thermochimie sur des données qui pourront peut-être permettre aux chimistes d'arriver aux formules de constitution.

Mais comme on le verra par la liste de ses travaux, dressée par lui-même en 1905 et que nous devons à l'obligeance du Prof. S. M. Jörgensen, de Copenhague, son œuvre fut considérable encore dans le domaine des sciences physiques et chimiques.

LISTE DES MÉMOIRES PUBLIÉS PAR JULIUS THOMSEN

I. — Publications en langue allemande.

— Développement de l'idée générale relative aux bases d'un système thermochimique (*Annalen der Physik und Chemie*, **1853**, LXXXVIII, 349-356).
— Isodynamie (*Ann. Phys. Chem.*, **1853**, LXXXVIII, 356-362).
— Action thermique de l'eau sur les oxydes (*Ann. Phys. Chem.*, **1854**, XC, 261-288).
— Sur l'action réciproque des oxydes en solution aqueuse (*Ann. Phys. Chem.*, **1854**, XCI, 83-104).
— Sur l'affinité examinée particulièrement au point de vue des décompositions chimiques (*Ann. Phys. Chem.*, **1854**, XCII, 34).
— Les constantes du couple cuivre-charbon (*Ann. Phys Chem.*, **1860**, III, **1892**).
— La batterie de polarisation, appareil nouveau pour le développement de courants électriques continus de haute tension (*Ann. Phys. Chem.*, **1865** CXXIV, 498 et CXXV, 163).
— L'équivalent mécanique de la lumière (*Ann. Phys. Chem.*, **1865**, CXXV, 348).
— Sur la théorie de l'affinité de Berthollet (*Ann. Phys. Chem.*, t. CXXXVIII, p. 65).
— Sur le calcul des chaleurs de combustion des composés organiques (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1869**, II, 482).
— Préparation et propriétés de l'hydrate de chloral (*Ber.*, **1869**, II, 597).
— Acides séléniques et sélénieux (*Ber.*, **1869**, II, 598)
— Nouveaux chlorures doubles du platine (*Ber.*, **1869**, II, 668).
— Incertitudes des déterminations thermochimiques par l'emploi du calorimètre de Favre et Silbermann (*Ber.*, **1869**, II, 701).
— Sur les acides hydrogénés du chlore, du brome, de l'iode, du fluor et du cyanogène (*Ann. Phys. Chem.*, **1869**, CXXXVIII, 201).
— Sur les acides du soufre et du sélénium, **1869**, CXXXVIII, 497).
— Sur les acides du bore, du silicium, du titane, de l'étain et du platine et les combinaisons correspondantes du fluor et du chlore (*Ann. Phys. Chem.*, **1869**, CXXXIX, 193).
— Recherches thermochimiques sur les phénomènes de neutralisation et de basicité des acides (*Ber.*, **1870**, III, 187).
— Basicité et formule de l'acide sulfhydrique (*Ber.*, **1870**, III, 192).
— Dégagement de chaleur lors du mélange de l'acide sulfurique et de l'eau (*Ber.*, **1870**, III, 496).
— Constantes de l'acide silicique hydraté et de l'acide fluorhydrique (*Ber.*, **1870**, III, 593).
— Chaleur spécifique des solutions aqueuses des combinaisons chimiques (acides et bases) (*Ber.*, **1870**, III, 716).
— Chlorure platinoglucinique (*Ber.*, **1870**, III, 827).
— Extension de la loi d'Avogadro à la théorie mécanique de la chaleur (*Ber.*, **1870**, III, 828).
— Constantes thermiques de l'hydrogène et de l'oxygène (*Ber.*, **1870**, III, 927).
— Leçon sur les recherches concernant la combustion et la combustion réciproque (*Ber.*, **1870**, III, 930).
— Sur les oxydations et les réductions (*Ber.*, **1870**, III, 932).
— La loi d'Avogadro (*Ber.*, **1870**, III, 949).
— Sur la préparation du chlore à partir de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène (*Ber.*, **1870**, III, 955).
— Sur les acides de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, (*Ann. Phys. Chem.*, **1870**, CXL, 88).
— Sur les acides formique, acétique, oxalique, succinique, tartrique et citrique (*Ann. Phys. Chem.*, **1870**, CXL, 497).
— Sur les acides chromique, carbonique et sulfhydrique (*Ann. Phys. Chem.*, **1870**, CXL, 513).
— Groupement des résultats relatifs à la neutralisation et la basicité des acides (*Ann. Phys. Chem.*, **1870**, CXL, 530).
— La loi d'Avogadro (*Ber.*, **1871**, IV, 183).
— Chaleur de neutralisation des bases organiques et minérales solubles dans l'eau (Si, Na, K, Th, Ba, Sr, Ca, Mg, etc.) (*Ber.*, **1871**, IV, 308).
— Dégagement de chaleur pendant la neutralisation (*Ber.*, **1871**, IV, 586).
— Manque de précision des déterminations effectuées avec le calorimètre à mercure (*Ber.*, **1871**, IV, 591).
— Répliques à la théorie de Mees du mouvement des molécules dans les gaz mélangés (*Ber.*, **1871**, IV, 595).

— Opposition aux vues d'Hurter relatives au procédé de Deacon pour la fabrication du chlore (*Ber.*, **1871**, 596).
— Sur la défense par Sainte-Claire Deville du calorimètre à mercure (*Ber.*, **1871**, 597).
— Erreurs dans les expérience de Sainte-Claire Deville et Hautefeuille sur le chlorure d'azote (*Ber.*, **1871**, 922).
— Affinité de l'hydrogène pour le chlore, l'oxygène et l'azote (*Ber.*, **1871**, IV, 941).
— Sur la chaleur spécifique des solutions aqueuses (*Ann. Phys. Chem.*, **1871**, CXLII, 337).
— Sur la quantité de chaleur se dégageant dans la neutralisation des bases (*Ann. Phys. Chem.*, **1871**, CXLIII, 354 et 497 ; CXLIV, 643).

A. — Lithine, soude. potasse, oxyde de thallium, baryte, strontium, chaux et ammoniaque, CXLIII, 356 et CXLIV, 643.
B. — Magnésie, oxyde de manganèse, oxyde de nickel, oxyde de cobalt, oxydule de fer, oxyde de cadmium, oxyde de zinc et oxyde de cuivre, CXLIII, 377.
C. — Glucine, alumine, oxyde de chrome et oxyde de fer, CXLIII, 497.
D. — Oxyde de plomb, oxyde de mercure, oxyde d'argent et oxyde d'or, CXLIII, 508.
E. — Bases simples organiques, CXLIII, 521.
F. — Réunion des résultats, CXLIII, 523.

— Sur la décomposition des sulfures métalliques lourds solubles par l'eau (*Journ. prakt. Chem.*, **1872**, V, 247).
— Le phénomène de l'affinité suivant des multiples de constantes communes (*Journ. prakt. Chem.*, **1872**, V, 248).
— Affinités suivant des multiples des constants générales, formation des oxydes du soufre (*Ber.*, **1872**, V, 170).
— Formation des oxydes de l'azote (*Ber.*, **1872**, V, 172).
— Formation des oxydes du manganèse (*Ber.*, **1872**, V, 175).
— Formation des sulfates (*Ber.*, **1872**, V, 176).
— Inexactitude du calcul de Berthelot sur le mode de formation des oxydes d'azote, etc. (*Ber.*, **1872**, V, 181).
— Chaleur de formation des acides de l'azote, etc. (*Ber.*, **1872**, V, 508) et (*Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 93).
— Résultats fournis par le calorimètre à mercure (*Ber.*, **1872**, V, 614).
— Affinité de l'hydrogène pour les métalloïdes (*Ber.*, **1872**, V, 769).
— Formation et décomposition de l'acide formique (*Ber.*, **1872**, V, 957).
— Recherches thermochimiques sur la formation des acides du soufre (*Ber.*, **1872**, V, 1014).
— Sur l'affinité de l'hydrogène pour les métalloïdes (*Ann. Phys. Chem.*, **1873**).

A. — Formation des acides chlorhydrique, bromhydrique, iochnydrique à l'état gazeux et à l'état aqueux (CXLVIII, 179)
B. — Formation de l'eau et de l'acide sulfhydrique (CXLVIII, 368).
C. — Formation de l'ammoniaque (CXLVIII. 380).
D. — Formation des hydrocarbures (CXLVIII, 384).
E. — Groupement des résultats (CXLVIII, 394).

— Basicité et constantes de l'acide hyperiodique (*Ber.*, **1873**, VI, 2).
— Action des agents oxydants et réducteurs, recherches thermochimiques (*Ber.*, **1873**, VI, 233).
— Constantes d'affinité connues (*Ber.*, **1873**, VI, 239).
— Question de priorité concernant quelques bases de la thermochimie (*Ber.*, **1873**, VI, 423) et (*Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 91).
— Affinité de l'oxygène vis-à-vis du chlore, du brome, de l'iode (*Ber* , **1873**, VI, 429).
— Affinité de l'oxygène vis-à-vis du soufre, du sélénium, du tellure (*Ber.*. **1873**, VI, 528).
— Constitution de l'acide chlorhydrique et des chlorhydrates (*Ann. Phys. Chem.* Jubelband, **1873**, 135).
— Agents d'oxydation et de réduction (*Ann. Phys. Chem.*, **1873**, CL, 31).
— Recherches poursuivies sur les agents de réduction et d'oxydation (*Ann. Phys. Chem.*, **1873**, CLI, 194).
— Dégagement de chaleur dans les mélanges d'acide azotique et d'eau (*Ber.*, **1873**, VI, 697).
— Chaleur de dissolution de différents corps liquides, solides et gazeux dans l'eau (*Ber.*, **1873**, VI, 710).
— Hydrates d'acide chlorhydrique de Berthelot (*Ber* , **1873**, VI, 717).
— Influence de la température sur l'effet thermique (*Ber.*, **1873**, VI, 1330).
— Suite des recherches sur les agents oxydants et réducteurs (*Ber.*, **1873**, VI, 1434).
— Tableaux d'affinité des métalloïdes (*Ber.*, **1873**, VI, 1533).
— Chaleurs de neutralisation des oxydes de lanthane, de cérium, de didyme, d'ytterbium, d'erbium (*Ber.*, **1875**, VII, 31).
— Poids spécifiques et volumes spécifiques des solutions d'acides iodique et périodique (*Ber.*, **1874**, VII, 71).
— Préparation du peroxyde d'hydrogène (*Ber.*, **1874**, VII, 73).
— Chlorure platinoglucinique (*Ber*,, **1874**, VII, 75).
— Constante et basicité de l'acide iodique (*Ber.*, **1874**, VII, 112).
— Formation des oxydes d'azote (*Ber.*, **1874**, VII, 379).
— Multiples dans l'effet thermique (*Ber.*, **1874**, VII, 452).
— Existence de certains hydrates dans les solutions aqueuses des acides (*Ber.*, **1874**, VII, 772).
— Neutralisation et basicité de l'acide arsénieux en solution aqueuse (*Ber.*, **1874**, VII, 935).
— Préparation de l'acide hypophosphoreux cristallisé (*Ber.*, **1874**, VII, 994).

— Chaleurs de fusion, de dissolution et de formation des acides phosphoreux, orthophosphorique et hypophosphoreux (*Ber.*, **1874**, VII, 996).
— Chaleur de dissolution et de formation des acides arsénieux et arséniques (*Ber.*, **1874**, VII, 1002).
— Combinaisons oxygénées du chlore, du brome, de l'iode (*Journal für praktische Chemie*, **1875**, VI, 133).
— Acides du phosphore et de l'arsenic (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, II, 154).
— Sur le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium et l'aluminium (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, XI, 233).
— Sur le mercure et ses combinaisons (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, XI, 261).
— Sur le manganèse, le zinc, le cadmium et le fer (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, XI, 402).
— Sur le plomb et le thallium (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, XII, 85).
— Sur le cuivre et l'argent (*Journ. prakt. Chem.*, **1875**, XII, 271).
— Sur l'or et ses combinaisons (*Journ. prakt. Chem.*, XIII, 348).
— Sur le cobalt et le nickel (*Journ. prackt. Chem.*, XIV, 413).
— Sur l'étain (*Journ. prakt. Chem.*, XIV, 429).
— Phénomènes de neutralisation de l'acide phosphorique (*Ber.*, **1876**, 162).
— Chaleur de dissolution des précipités et corps difficilement solubles (*Ber.*, **1876**, 268).
— Influence de la température sur l'effet thermique (*Ber.*, **1876**, IX, 307).
— Relations apparentes entre l'équivalent mécanique de la chaleur et le poids moléculaire (*Ber.*, **1876**, IX, 1355).
— Chaleurs de dissolution des combinaisons du chlore, du brome et de l'iode (*Ber.*, **1877**, X, 1017).
— Décomposition partielle et éthérification (*Ber.*, **1877**, X, 1023).
— Formation du chlore (*Ber.*, **1877**, X, 1026).
— Composition de l'iodure de baryum cristallisé hydraté (*Ber.*, **1877**, X, 1343.)
— Teneur en eau du chlorhydrate de chlorure d'or (*Ber.*, **1877**, X, 1633).
— Sur la neutralisation (*Journ. prakt. Chem.*, **1876**, XIII, 241).
— Préparation et propriétés du chlore et du brome ; combinaisons et sur l'oxyde d'or (*Journ. prakt. Chem.*, **1876**, XIII, 237).
— Sur le platine et le palladium (*Journ. prakt. Chem.*, **1877**, XV, 435).
— Sur le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum (*Journ. prakt. Chem.*, **1877**, XVI, 97).
— Chaleurs de dissolution des combinaisons du chlore, du brome et de l'iode (*Journ. prakt. Chem.*, **1877**, XV, 323).
— Préparation de quelques combinaisons du platine (*Journ. prakt. Chem.*, **1877**, XV, 294).
— Chaleur de dissolution des nitrates, sulfates, dithionates et quelques autres sels (*Journ. prakt. Chem.*, **1878**, XVII, 165).
— Sur la constitution des sels hydratés (*Journ. prakt. Chem.*, **1878**, XVIII, 1).
— Manomètre à surins (*Ann. Phys. Chem.*, **1878**, nouvelle série, VI, 651)
— Chaleur de dissolution des sels (*Ber.*, **1878**, XI, 511).
— Chaleur de dissolution des dithionates, nitrates et sulfates (*Ber.*, **1878**, XI, 1521).
— Recherches thermochimiques sur la constitution des sels hydrates et précision des résultats (*Ber.*, **1878**, XI, 1933 et 2183).
— Sulfate de sodium monohydraté et carbonate de sodium bihydraté (*Ber.*, **1878**, 2042).
— Composition du sulfure de cuivre (*Ber.*, **1878**, XI, 2043).
— Sur le sulfhydrate de zinc (*Ber.*, **1878**, XI, 2044).
— Chaleur de formation des sulfures métalliques (*Ber.*, **1879**, XII, 273).
— Recherches thermochimiques sur les oxydes et les acides de l'azote (*Ber.*, **1879**, XII, 2062).
— Sur les états allotropiques et l'hydrogène (*Ber.*, **1879**, XII, 2030).
— Recherches thermochimiques sur les carbonates (*Ber.*, **1879**, XII, 2031).
— Sur la chalenr de formation des sulfures métalliques (*Journ. prakt. Chem.*, **1879**, XIX, 1).
— Energie chimique et force électromotrice de différentes combinaisons galvaniques (*Ann. Phys. Chem.*, **1880**, nouvelle série, II, 246).
— Sur les carbonates (*Journ. prakt. Chem.*, **1880**, XXI, 38).
— Les résultats numériques les plus importants de l'étude des phénomènes d'affinité des métaux (*Journ. prakt. Chem.*, **1880**, XXI, 46).
— Les chaleurs de formation de l'acide azotique, de l'acide azoteux, des oxydes d'azote et de l'ammoniac, ainsi que des sels ammoniacaux et des nitrates (*Journ. prakt. Chem.*, **1880**, XXI, 449).
— Chaleurs de formation du chlorure de cuivre (*Ber.*, **1880**, XIII, 138).
— Chaleurs de formation du cyanogène (*Ber.*, **1880**, XIII, 152).
— Chaleurs de formation de l'ammoniac, des oxydes et acides, de l'azote et des sels de l'acide nitrique (*Ber.*, **1880**, XIII, 498).
— Sur les carbonates, sur les phénomènes d'affinité des métaux (*Ber.*, **1880**, XIII, 570).
— Chaleur de combustion du soufre (*Ber.*, **1880**, XIII, 959).
— Formation thermique des oxydes de l'azote (*Ber.*, **1880**, XIII, 1093).
— Recherches thermochimiques sur la théorie des combinaisons du carbone (*Ber.*, **1880**, XIII, 1321).
— Chaleurs de combustion du méthane, de l'éthane, du propane, de l'éthylène, du propylène, de l'acétylène (*Ber.*, **1880**, XIII, 1323).
— Relativité dans les chaleurs de formation des hydrocarbures à volume constant. Chaleurs de vaporisation du carbone (*Ber.*, **1880**, XIII, 1325).

— Chaleur de formation de l'oxyde de carbone, chaleur de dissociation du carbone, affinité du carbone gazeux pour l'oxygène et l'hydrogène (*Ber.*, **1880**, XIII, 1328).
— Valeur numérique des quatres valences du carbone en molécules gazeuses (*Ber.*, **1880**, XIII, 1321).
— Constitution des hydrocarbures isomères (*Ber.*, **1880**, XIII, 1388).
— Recherches thermochimiques sur le cyanogène et l'acide cyanhydrique (*Ber.*, **1880**, XIII, 1392).
— Chaleur de combustion du benzol (*Ber.*, **1880**, XIII, 1806).
— Sur la formule du benzol (*Ber.*, **1880**, XIII, 2166).
— Chaleurs de combustion des corps organiques (*Ber.*, **1880**, XIII, 2320).
— Benzol et dipropagyle, confirmation de la théorie des chaleurs de formation des hydrocarbures (*Journ. prakt. Chem.*, **1881**, XXIII, 157).
— Sur un isomère supposé du méthane (*Journ. prakt. Chem.*, **1881**, XXIII, 163).
— Pouvoir réfringent et chaleur de combustion (*Ber.*, **1882**, XV, 66).
— Benzol, dipropargyle et acétylène, constitution du benzol (*Ber.*, **1882**, XV, 328).
— Méthode de détermination des chaleurs de formation des corps organiques difficilement combustibles et gazeux (*Ber.*, **1882**, XV, 2996).
— Les chaleurs de formation du tétrachlorure de carbone et de l'éthylène perchloré (*Ber.*, **1882**, XV, 3000).
— Recherches thermochimiques sur les combinaisons du chlore avec l'iode (*Ber.*, **1882**, XV, 3021).
— Recherches thermochimiques sur les combinaisons du chlore avec le soufre, le sélénium et le tellure (*Ber.*, **1882**, XV, 3023).
— Chaleurs de formation des combinaisons du chlore avec le phosphore et l'arsenic (*Ber.*, **1883**, XVI, 37).
— Chaleurs de formation des chlorures et oxydes de l'antimoine et du bismuth (*Ber.*, **1883**, XVI, 39).
— Teneur en eau du chlorhydrate de chlorure d'or (*Ber.*, **1885**, XVI, 1585).
— Chaleur de dissolution et chaleur d'hydratation des terres alcalines et des alcalis (*Ber.*, **1883**, XVI, 2613).
— Caractéristique de l'oxyde de cadmium (*Ber.*, **1883**, XVI, 2616).
— Chaleurs de combustion et chaleurs de formation du sulfure de carbone et du sulfure de carbonyle (*Ber.*, **1883**, XVI, 2616).
— Chaléurs de formation des oxychlorures de carbone, phosphore et de soufre (*Ber.*, **1883**, XVI, 2619)
— Sur le poids moléculaire de l'eau liquide (*Ber.*, **1885**, XVIII, 1088).
— Sur la constitution du thirophène (*Ber.*, **1885**, XVIII, 1832).
— Sur la chaleur de combustion du benzol (*Journ. prakt. Chem.*, **1886**, XXXIII, 564 et XXXIV, 55).
— Sur l'influence supposée des liaisons multiples sur la réfraction moléculaire des hydrocarbures (*Ber.*, **1886**, XIX, 2837).
— La constitution du benzol (*Ber.*, **1886**, XIX, 2944).
— Sur les chaleurs de combustion du benzol, 478 *c.*
— A propos des remarques critiques de G.-A. Hagemann sur la formule d'activité (*Ber.*, **1887**, XX, 1155).
— Sur la chaleur de formation des composés organiques (*Ber.*, **1887**, XX, 1758).
— Sur la dissociation de quelques gaz par les étincelles électriques (*Ber.*, **1887**, XX, 411 *c.*).
— Relation des chaleurs de combustion des combinaisons organiques avec la constitution de celles-ci *Ber.*, **1887**, XX, 531 *c.*).
— En collaboration avec R. Bloxam-Popplevel (*Ber.*, **1882**, XV, 2899). Sur la cristallisation des sels doubles des solutions sursaturées.
— En collaboration avec Threlfall. Action des décharge électriques sur l'azote pur (*Ber.*, **1887**, XX, 2 *c.*
— Quelques expériences sur l'ozone (*Ber.*, **1887**, XX, 2 *c.*). En collaboration avec Threlfall.
— Chaleur de formation des combinaisons du mercure (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1888**, II, 21).
— Réaction entre l'or et le chlore ; préparation de la combinaison Au^2Cl^4 (*Journal für praktische Chemie*, **1888**, [2], XXXVII, 105).
— Relations entre les chaleurs de combustion des combinaisons organiques et leurs constantes (*Zeits. phys. Chemie.* **1891**, VII, 55).
— Thermochimie de l'hydroxylamine et de l'hydrogène (*Zeits. phys. Chemie*, **1892**, VIII, 633).
— Electrolyse de la vapeur d'eau (*Proceedings of the royal Society*, **1893**, 90)
— Rapport entre les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène (*Zeits. phys. Chemie*, **1894**, XIII, 398 et *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **1896**, XI, 14).
— Valeur probable des poids atomiques tirés des expériences de Stas (*Zeits. phys. Chemie*, XII, **1894**, 726).
— Groupement systématique des éléments chimiques (*Zeit. anorg. Chemie*, IX, **1895**, 190).
— Groupe apparent des éléments inactifs (*Zeits. anorg. Chemie*, **1895**, IX, 283).
— Couleurs des ions comme fonction de poids atomique (*Zeits. anorg. Chemie*, **1896**, X, 155).
— Densité de l'hydrogène et d'oxygène (*Zeits. anorg. Chemie*, **1893**, XII, 1).
— Poids atomique de l'aluminium (*Zeits. anorg. Chemie*, **1897**, XV, 447).
— Sur l'extraction de l'hélium des combinaisons naturelles avec dégagement de lumière vive et de chaleur (*Zeits. phys. Chem.*, **1898**, XV, 112).

— Décomposition des solutions d'acide hypochloreux contenant des alcalis (*Journ. prakt. Chemie*, **1899**, [2], LIX, 244).
— Méthode de préparation du monosulfure de carbone jusqu'alors hypothétique (*Zeits. anorg. Chemie*, **1903**, XXXIV, 187).
— Nouvelle loi thermochimique de F.-W. Clarke (*Zeit. phys. Chemie*, XLIII, **1901**, 487).
— Chaleur de combustion des combinaisons organiques (*Zeit. anorg. Chemie*, **1904**, XL, 185).
— Théorie de la chaleur de combustion et de formation des hydrocarbures à l'état de gaz ou de vapeur (*Journ. prakt. Chemie*, **1905**, [2], LXXI, 164).
— Valeur relative de la méthode calorimétrique employée pour déterminer la chaleur de combustion des combinaisons organiques volatiles (*Zeits. phys. Chemie*, **1905**, LI, 657 et *Moniteur Scientifique*, août **1905**, p. 561).
— Résultats numériques d'une recherche systématique sur la chaleur de combustion et de formation des combinaisons organiques volatiles (*Zeits. phys. Chemie*, **1905**, LII, 343).
— Relation entre la chaleur de combustion et la constitution des hydrocarbures (*Z. f. pr. Ch.*, **1905**, t. LXXI, p. 164).
— Etudes thermochimiques, réponse à M. Daniel Lagerlöf (*Journ. prakt. Chemie*, **1905**, LXXII, 341).
— Estimation de la valeur relative des méthodes calorimétriques (*Zeits. phys. Chemie*, **1905**, LIII, 314 et *Moniteur Scientifique*, mars **1906**, p. 161).

II. — Publications en langue danoise.

Une grande partie des publications précédentes ont été également insérées en danois dans les Comptes rendus de la Société royale danoise des Sciences (*Köngl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*). Nous n'indiquerons que ceux qui n'ont pas paru en langue allemande.

— Communications relatives à l'industrie de la cryolithe (*Kongl. danske Velenskabernes Selskabs Skrifter*, **1862**, 1).
— Sur les figures de Plateau (*K. d. V. S. Sr.*, **1868**, 33).
— Sur la sensibilité du thermomètre (*K. d. Vs. Sk.*, **1868**, 25).
— Sur quelques traits concernant l'histoire de la physique au XVIIIe siècle (*K. d. V. S. Sk.*, **1894**, 38).
— Sur quelques minéraux du Groënland (*K. d. V. S. SK*, **1904**, 53).
— Julius Thomsen a fait aussi un certain nombre de conférences insérées dans les journaux danois.

Publications

— *Manuel de chimie inorganique*, **1850**, chez Reitzel à Copenhague, en danois.
— *Thermochemische Untersuchungen*, en quatre volumes :
I. — Neutralisation et phénomènes qui l'accompagnent, **1882**.
II. — Métalloïdes, **1882**.
III. — Solutions aqueuses et formation des hydrates métalliques, **1883**.
IV. — Combinaisons organiques, **1886**.

Chez Barth à Leipzig.
— Systématik gennernförte termokemische Undersögelsers numeriske og teoretis Resultater, **1905**.

Traduit en allemand :
— Systematische Durchführung thermothemischer Untersuchungen, **1906**, in-8, traduit par J. Traube.

FERMENTATIONS

Présure

Par **M. le Dr Jean Effront.**

Présence dans les animaux et végétaux. — Préparation. — Action de la présure sur la caséine. — Hypothèse de l'action chimique. — Conception de Duclaux sur l'action physique. — Expériences de Briaux.

La présure est le principe actif qui détermine la transformation de la caséine. En présence de lait, cette diastase provoque une coagulation ; le lait devient gélatineux, compact. Il se forme un caillot de caséine qui se rétracte de lui-même en entraînant les globules gras du lait et les phosphates.

La présure se trouve dans les glandes gastriques des animaux ; elle est très abondante dans l'estomac des mammifères. Sa présence est constante dans l'intestin grêle, dans le sang du cheval, dans l'urine. L'estomac des animaux est surtout riche en présure pendant la période de lactation de ceux-ci ; la teneur en présure diminue graduellement à mesure que l'animal grandit. La présure est aussi constante dans les sucs gastrique et pancréatique des animaux à tout âge.

La propriété de coaguler le lait se rencontre aussi dans les sucs végétaux. L'agent qui produit cette action est un ferment analogue, sinon identique, à la présure animale. On constate la présence de cet enzyme dans les feuilles, fruits et graines de différentes plantes. Les propriétés coagulantes de « Galium Verum » et de « Pingiucila vulgaris » sont utilisées par les laitiers de certains pays pour la fabrication du fromage. Le suc du figuier, les fleurs d'artichaut, l'ivraie se montrent aussi très riches en présure. Les semences de « Withania coagulans » sont exclusivement riches en présure et peuvent servir même comme matière première pour la préparation de cette diastase.

La présure est une des diastases les plus répandues dans les règnes animal et végétal. Sa présence a été aussi constatée chez beaucoup de microorganismes, moisissures et bactéries.

Pour préparer la présure, on se sert généralement de caillettes de veau desséchées Une macération dans l'eau à 30-35° C. amène la substance active en solution.

Voici comment on procède :

On débarrasse les caillettes des grumeaux qu'elles renferment, on les lave énergiquement à l'eau et laisse ensuite gonfler. Puis on les dessèche pendant une dizaine de jours. Les caillettes desséchées sont coupées en petits morceaux, puis on les fait macérer dans l'eau additionnée de 4 °/₀ d'acide borique. La macération se fait à 30° C. et dure de 4 à 5 jours. Par litre d'eau on prend environ 100 grammes de caillettes desséchées. Au lieu d'acide borique on peut aussi employer du chlorure de sodium en proportion de 3 à 6 grammes par litre. Le sel favorise l'extraction, et la macération dans ces conditions peut être faite à 15-20° C.

La dessiccation préalable des caillettes a pour but de coaguler certaines substances et d'éviter la viscosité du liquide. Dans le même but, on sépare les caillettes des parties voisines du pylore.

Le produit obtenu par cette méthode est très actif, mais il contient beaucoup de matières étrangères ; en dehors de la présure. il s'y trouve encore d'autres enzymes protéolytiques.

Pour purifier la solution commerciale de laboratoire, on peut recourir à la méthode de précipitation fractionnée par l'alcool. On ajoute à la solution de présure la quantité d'alcool nécessaire pour qu'il se produise d'abord un léger précipité. On sépare ce premier dépôt et on ajoute une nouvelle proportion d'alcool pour provoquer un précipité plus volumineux. On recueille rapidement ce précipité, puis on le dessèche dans le vide sur acide sulfurique. Le produit obtenu est une poudre blanche très active, mais il n'est pas exempt d'autres enzymes.

Méthode Hammersten. — En vue d'obtenir un produit plus pur, exempt d'enzymes étrangers, Hammersten préconise la méthode suivante :

Comme source de présure, on peut aussi se servir des muqueuses d'estomac desséchées à la température de 35-40° C.

L'opération se fait de la manière suivante, d'après le procédé employé par Ebstein et Grutzner :

On divise l'estomac suivant la ligne de petite courbure, puis on l'étend avec la muqueuse en dessous. On tond la tunique musculaire avec un rasoir, on étale la poche sur du papier à filtre, la muqueuse en dehors, et on dessèche à 35-40°. Après dessiccation, on enlève le papier. La substance cornée ainsi obtenue est coupée en petits morceaux qui se laissent conserver en flacon fermé pendant très longtemps sans perdre l'activité.

Pour obtenir une solution de présure, on fait macérer quelques fragments de cette matière avec de l'eau ou de la glycérine. On prend généralement pour 1 gramme de muqueuse desséchée 50-100 centimètres cubes d'eau. L'extrait est très actif : un extrait provenant de 1 gramme de muqueuse ainsi conservée peut coaguler, en 30 minutes, de 5 à 10 litres de lait.

Action chimique de la présure.

L'action de la présure sur le lait est caractérisée par des manifestations extérieures très frappantes. Avec 1 gramme de produit actif on arrive en 30-40 minutes à coaguler 50 000 fois son poids de lait.

La vitesse avec laquelle la coagulation se produit dans un volume déterminé nous fournit la valeur

relative de la substance active, et la plupart des études faites sur la présure au point de vue de son mode d'action ont comme base la coagulation produite dans le lait.

Cependant, quand on étudie le phénomène de plus près, on constate que la coagulation n'a point été provoquée par l'action directe de la présure.

Le phénomène que nous observons n'est qu'un reflet de l'action réelle. La prise en masse du lait est une conséquence directe de l'action diastasique, mais non sa cause réelle et unique. Des travaux de Hammersten et d'Arthus, il résulte que l'action de la présure sur le lait se résume dans une modification particulière de la caséine et que le coagulum obtenu est constitué de caséine modifiée et combinée avec des sels de chaux.

L'action diastasique réelle réside exclusivement dans l'action sur la caséine. La coagulation qui s'ensuit serait due à une affinité particulière de la substance modifiée pour les sels de chaux.

Les deux phénomènes successifs qui se produisent sous l'influence de la présure peuvent être facilement suivis dans l'expérience classique de Hammersten :

On ajoute à 100 centimètres cubes de lait une quantité d'oxalate ou de fluorure suffisante pour précipiter la chaux contenue dans le lait. Le lait ainsi décalcifié est additionné d'une quantité de présure strictement suffisante pour provoquer en 20 minutes la coagulation du même volume de lait non décalcifié. Dans le lait décalcifié, la coagulation ne se produit point après 20 minutes. Elle n'apparaît pas non plus si on prolonge la durée de l'action. En outre, elle ne se produit même plus si même on augmente la dose de présure.

Cependant, la présure additionnée au lait décalcifié n'est pas restée inactive, la caséine a subi une transformation. Le changement qu'a produit la présure se reconnait aussitôt si on ajoute au lait une faible quantité de chlorure de calcium : le lait se prend en masse instantanément, il se produit le caillot élastique qui est caractéristique pour la coagulation du lait par la présure.

L'action chimique de la présure se résume, d'après Arthus, dans un dédoublement de la caséine en deux substances albuminoïdes : il se forme une substance casogène (paracaséine) et une lactoprotéose. Seule la première des deux substances rentre dans le coagulum ; la lactosérumprotéose reste en solution. L'intervention des sels de chaux s'expliquerait, d'après ce savant, par une combinaison de la caséine avec les sels de chaux.

L'hypothèse de dédoublement de la caséine par la présure s'appuie sur deux observations :

1° D'après Arthus, le poids du coagulum est toujours inférieur au poids de la caséine du lait ;

2° Dans le sérum, Arthus trouve une substance albuminoïde non coagulable, qui est absente dans le lait n'ayant pas subi l'action de la présure.

Les arguments qu'on apporte en faveur de la théorie de dédoublement sont cependant loin d'être décisifs. Les faits cités peuvent être interprétés de manières différentes. La présence de lactoprotéose dans le lait caséifié peut provenir de la présence constante de pepsine et d'autres ferments protéolytiques contenus dans la présure. En plus, on peut aussi admettre l'existence de ce produit dans le lait normal, où il est masqué par la quantité massive de caséine. Du reste, si réellement dans cette réaction il y avait production d'une matière albuminoïde soluble au détriment de la caséine, on devrait constater dans le sérum, après l'action de la présure, une augmentation très sensible, et surtout constante, de la matière albuminoïde, chose qui ne se vérifie point par l'analyse.

Le lait naturel se laisse filtrer sur les bougies en porcelaine. On obtient ainsi un liquide exempt de caséine. En filtrant le même lait, avant et après caséification, on devrait constater l'augmentation de matière albuminoïde dans le liquide filtré. Cette augmentation n'est pas constante et, en tout cas, les chiffres obtenus ne permettent pas de conclure à une augmentation.

L'hypothèse de la formation d'un composé calcique dans le coagulum, quoique très répandue, n'est pas non plus basée sur des expériences classiques. La teneur en chaux du coagulum, la proportion entre la chaux et la caséine, sont très variables. L'inconstance de cette proportion plaide plutôt en faveur d'un mélange et non d'une combinaison définie.

Le lait décalcifié, après l'action de la présure, se coagule instantanément par l'addition du chlorure de calcium.

Dans l'hypothèse de la formation d'une combinaison calcique de la caséine, il faudra admettre que le calcium du chlorure se fixera sur le casogène alors qu'en réalité la réaction se passe entre le chlorure de calcium et les phosphates alcalins.

Il se produit du phosphate de chaux qui précipite en même temps que la caséine. Du reste, l'hypothèse de la formation d'une combinaison calcique de caséine se trouve déjà affaiblie par le fait que pour provoquer la coagulation du lait oxalaté et empresuré, la présence du sel de chaux n'est pas absolument indispensable. Le chlorure de sodium peut produire le même effet, quoique d'une façon un peu moins prononcée.

De toutes les données que nous avons citées, on peut retenir un seul fait, c'est que la caséine a subi une transformation sous l'influence de la présure. La nature de cette transformation reste encore inexpliquée.

Action physique de la présure. — Hypothèse de Duclaux.

A l'hypothèse de l'action chimique de la présure, Duclaux oppose une autre conception. Ce savant constate que les sels neutres alcalino-terreux coagulent le lait d'une façon analogue à la présure.

Dans l'action des sels comme dans celle de la présure, il faut un temps déterminé pour provoquer la coagulation. La durée du contact nécessaire à la coagulation diminue avec la proportion de sel. La réaction devient de plus en plus active à mesure que la température s'élève. Dans le cas des sels, la température optima est 100°, dans celui de la présure elle est de 40°, car la chaleur détruirait dans ce cas la substance active :

Substance ajoutée	Quantité	Température à la coagulation	Substance ajoutée	Quantité	Température à la coagulation
$CaCl^2$ cristallisé	12 °/₀ 4 » 0,5 »	15° 40° 100°	$BaCl^2$	8 °/₀ 4 » 0,5 »	15° 50° 100°
$SrCl^2$	8 °/₀ 4 » 0,5 »	15° 50° 100°	Ba $(AzO^3)^2$ (nitrate de Barium)	20 °/₀ 0,5 »	80° 100°

Pour produire la coagulation du lait en quelques minutes, il suffit d'ajouter à 100°, 0,5 °/₀ de chlorure de calcium cristallisé. Pour obtenir le même effet à 40°, une dose de 4 °/₀ est nécessaire ; et à 15° il faut employer 12 °/₀.

La coagulation obtenue par le sel se trouve provoquée exclusivement par le changement salin du milieu. On ne peut pas dire qu'il y a une réaction chimique proprement dite. Le phénomène analogue s'observe aussi dans beaucoup d'autres coagulations. Le produit coagulé se comporte autrement envers les dissolvants, et il précipite, mais la coagulation n'a pas apporté de changement à la composition chimique de la substance.

La coagulation du lait, soit par les sels, soit par la présure, peut s'expliquer par l'état physique du lait, par l'état dans lequel s'y trouvent la caséine et les phosphates.

La caséine se maintient dans le lait en partie dans un état de suspension ; le phosphate de chaux n'est que partiellement dissous, une autre partie étant à l'état colloïdal.

La stabilité de ces deux substances se trouve en dépendance directe et elles s'influencent réciproquement : en changeant la stabilité des phosphates, on influence la stabilité de la caséine, et la précipitation de la caséine entraîne celle des phosphates.

On peut montrer expérimentalement que la stabilité des phosphates et de la caséine se laisse influencer par toute une série de moyens. Chaque fois qu'on amène un changement physique, soit de la caséine, soit des phosphates, on aboutit à des conditions nouvelles de coagulation. Avec le lait bouilli, on observe déjà une autre marche qu'avec le lait naturel. La différence devient encore plus frappante quand on se rapproche des conditions dans lesquelles le phosphate colloïdal passe à l'état soluble ou à l'état cristallin.

Les changements de stabilité des substances en suspension dans le lait peuvent être aussi provoqués par les changements de densité ou de composition chimique du lait. Par l'addition au lait de sels alcalino-terreux, on provoque la coagulation par suite de la modification saline du lait.

L'action de la présure s'expliquera dans la modification de structure de la caséine.

Ce changement, tout de nature physique, a affaibli considérablement sa stabilité dans la solution. La caséine, modifiée par la présure, se maintient encore dans le lait, mais sa sensibilité envers les agents chimiques et physiques se trouve considérablement augmentée. Dans le lait normal, la caséine sensibilisée par la présure précipite en entraînant avec elle le phosphate de chaux. Dans le lait oxalaté, la caséine modifiée reste en suspension, mais la coagulation se produit par l'addition de doses de $CaCl^2$ ou de NaCl qui étaient sans action sur le lait normal ou sur le lait oxalaté non empresuré.

En résumé, la coagulation du lait par la présure est provoquée par une modification physique de la caséine, et le coagulum est composé d'une caséine modifiée, mélangée de phosphate de chaux.

Expériences de Briaux. — La manière de voir de Duclaux trouve un appui tout particulier dans les travaux récents de Briaux.

Ce dernier a étudié l'influence réciproque des phosphates et de la caséine dans le phénomène de coagulation.

Les expériences qu'il cite sur le chlorure et le citrate de sodium jettent une lumière toute particulière sur les différentes façons par lesquelles la marche de coagulation peut être influencée.

Dans le tableau suivant, on peut se rendre compte de l'influence des chlorures et citrate de sodium, ainsi que de l'oxalate de potasse, sur la marche de la coagulation :

Nature du mélange	Phénomène observé à 40°	Observations
1) Lait naturel	Coagule en 8'	
2) A. Lait + 1,25 °/₀ NaCl B. Lait + 2,05 » »	Coagule en 10' » en 15'	
3) A. Lait + 0,12 °/₀ citrate de Na B. Lait + 0,04 » »	Coagule en 29' Ne coagule pas	Coagule à 100°
4) A. Lait + { 0,12 °/₀ citrate Na, 1,25 » NaCl }	Coagule en 13'	
B. Lait + { 0,04 °/₀ citrate Na, 1,25 » NaCl }	Coagule en 32'	

Nature du mélange	Phénomène observé à 40°	Observations
5) **A.** Lait + 0,01 oxalate de potassium... **B.** Lait + 0,15 » »	Coagule en 36' Ne coagule pas	Coagule à l'ébullition ou par l'addition de très peu de $CaCl^2$
6) Lait + { 0,15 oxalate .... 1,25 NaCl	Coagule en 64'	

Ce tableau nous montre l'influence retardatrice exercée par le chlorure de sodium sur la coagulation. Le lait normal coagule en 8 minutes par la présure (expérience 1) ; le même lait empresuré par la même dose de présure ne coagule déjà plus qu'après 15 minutes si on y a ajouté seulement 2,5 °/₀ de sel.

Le citrate de soude, l'oxalate de potasse (expériences 3 et 5) agissent d'une façon analogue. C'est ainsi que 0,15 °/₀ d'oxalate ou 0,4 °/₀ de citrate suffisent pour empêcher la coagulation même après un temps prolongé et même si on augmente la dose de présure. Les trois sels cités provoquent un effet semblable, ils sont tous trois retardateurs. Cependant les données du tableau nous montrent aussi qu'il y a une différence essentielle dans le mécanisme intime de l'action de ces sels.

L'oxalate donne de l'oxalate de chaux, empruntant sa chaux au phosphate colloïdal. Par suite de l'absence de ce dernier corps dans le lait oxalaté, la coagulation de la caséine déjà transformée se trouve empêchée.

L'action du citrate de soude s'explique par la propriété que possède ce sel de dissoudre le phosphate de chaux. Vaudin a démontré que le lait normal contient de 1,2 gr. à 1,5 gr. par litre, d'acide citrique. Le phosphate se maintient partiellement en solution dans le lait grâce à l'action combinée du citrate alcalin et du lactose. En augmentant la teneur du lait en citrate on augmente la stabilité de la solution de phosphate et de cette façon on empêche la coagulation de se produire.

En résumé l'oxalate comme le citrate influencent la coagulation en modifiant la stabilité des phosphates du lait, mais la présure n'est point du tout influencée. Le lait oxalaté ou citraté (3B, 5B) coagule à 100°, preuve que la présure a agi sur la caséine malgré l'addition de sels. D'autre part (expériences 4 et 6), le lait empresuré additionné d'oxalate ou citrate, qui ne coagulait plus à 40° dans le lait normal, coagule par addition supplémentaire de faibles doses de chlorure de sodium. Cependant on a vu l'influence retardatrice du chlorure de sodium (expérience 2). C'est que l'action retardatrice du sel (NaCl) a un tout autre mécanisme que celles du citrate et de l'oxalate. Ici on se trouve en présence d'une réaction directe du chlorure de sodium sur la présure ; le sel (NaCl) affaiblit la présure, retardant ainsi la coagulation. Mais dans le cas cité dans les expériences 4 et 6, l'action est plus complexe. Ici entre en jeu la propriété que possède le chlorure de sodium de favoriser au contraire la coagulation de la caséine modifiée. Le sel agit donc dans deux sens différents : il retarde la coagulation de la caséine en affaiblissant la présure, mais en même temps il favorise la coagulation en agissant sur la caséine modifiée.

En résumé, les expériences de Briaux appuient particulièrement la théorie de Duclaux en faveur de l'action physique, montrant que la conception d'une action purement chimique de la présure ne suffit pas à expliquer le phénomène du laboratoire.

Influence des agents physiques et chimiques sur la présure.

Action de la température. — Quand on expose le lait emprésuré à des températures différentes, on constate que le temps qui s'écoule jusqu'au moment de la coagulation diffère notablement suivant la température que le lait avait pendant l'expérience. On peut considérer la température de 40-41° C. comme température optima. C'est à cette température que l'action de la présure est la plus prononcée ; avec les mêmes quantités de présure et de lait on arrive à la coagulation dans le minimum de temps. L'influence de la température sur la coagulation peut être aussi vérifiée en déterminant à différentes températures le maximum de lait qu'une unité de présure est capable de coaguler dans le même délai de temps. On arrive au même résultat en établissant à différentes températures la quantité minima de présure qu'on doit employer pour provoquer la coagulation d'un même volume de lait. Dans tous les cas, la température optima sera la même.

La marche de la coagulation suivant la température se trouve exprimée dans le tableau suivant (Fleischmann) :

Température	Durée de coagulation	Température	Durée de coagulation	Température	Durée de coagulation
15	—	35	6',95	43	6',24
20	32',17	36	6',74	44	6',44
25	14',00	37	6',55	45	6',74
30	8',47	38	6',39	46	7',16
31	8',15	39	6',26	47	7',72
32	7',79	40	6',15	48	8',44
33	7',47	41	6',06	49	10',00
34	7',19	42	6',12	50	12',00

Les chiffres de ce tableau se rapportent à un lait emprésuré au 1/1000e et exposé à des températures différentes.

L'influence de la température se voit par le temps nécessaire pour obtenir la coagulation. A la température de 15° C., la présure n'a pas d'action. Entre 20 et 40°, l'activité augmente graduellement; au-delà de 42°, la vitesse de réaction diminue; à 50 minutes, l'activité n'est pas supérieure à celle que manifeste la présure à 25°. A 66° on constate le même résultat négatif qu'à 15°. Cependant il existe une différence notable entre ces deux températures : La présure maintenue dans le lait pendant 10 minutes à 66° a perdu définitivement la propriété de coaguler la caséine ; tandis que dans le lait, à 15° la présure ne subit aucune réaction et réchauffée alors à 40° elle coagule le lait.

En plus, on peut démontrer expérimentalement que pendant la durée du contact à 15°, il se produit un travail diastasique préliminaire n'aboutissant pas à la coagulation mais facilitant cette dernière par la suite. Le lait traité à 15° par la présure coagule en présence de doses d'acide qui ne provoquent point la coagulation du lait normal. En plus, ce lait exposé ensuite à 40° coagule à cette dernière température plus rapidement que le lait non exposé au préalable à l'action de la présure à 15°.

Les données du tableau de Fleischmann nous fournissent une image assez nette de l'action comparative des différentes températures.

Il est à remarquer que ces essais ont été faits avec une présure neutre et en présence de doses massives de présure, et cela de manière que le temps qui s'écoule pour arriver à la coagulation aux températures de 40-50° ne dépasse point 15 minutes.

Ces précautions sont absolument indispensables dans ces sortes d'essais. Avec une présure à réaction acide, ou avec des quantités faibles d'enzyme on aboutirait à des résultats différents. Les raisons de ces différences résident dans la circonstance que l'action de la température se trouve considérablement influencée par la réaction du milieu, et ensuite dans le fait que la température, tout en favorisant l'action de la présure, exerce à la longue une action très néfaste au point de vue de la conservation de la substance active. Entre 35 et 45° on observe une action destructive de la diastase de plus en plus forte et cela de manière que quand la coagulation se produit à la température de 45°, il y a déjà une partie notable de substance active qui est détruite. A ce moment la partie active réellement en activité est moindre que dans l'expérience conduite à 40°. La température optima observée a une valeur fort relative, comme on le voit, vu qu'on mesure non pas des quantités constantes de substance *en activité* mais des quantités très différentes.

Pour mettre en évidence l'action complexe de la température, nous allons étudier l'action de la température sur la présure elle-même et ensuite nous étudierons l'action de la température sur le lait non emprésuré.

Influence de la température sur la présure. — La présure en solution se conserve à 0° C. pendant très longtemps sans perdre de son activité. A la température de 20-30° on constate des dégradations sensibles du pouvoir diastasique, qui s'accentuent beaucoup plus encore entre 35 et 40°.

Voici une expérience qui se rapporte à cette observation :

Présure maintenue 4 heures à la température de :	Durée de la coagulation	Présure maintenue 4 h. à la température de :	Durée de la coagulation
15°	20′	40°	62′
20°	21′	50°	90′
30°	32′	55°	Pas de coagulation après 6 heures
35°	21′,5″		

Dans une série de tubes à réactif on introduit 10 centimètres cubes de solution de présure ; on met les tubes dans des bains-marie réglés à différentes températures, où on les maintient pendant un certain temps, puis on refroidit les tubes à 15°. On prélève alors de chaque tube la même quantité de liquide qu'on porte dans 10 centimètres cubes de lait maintenu à 38°. On évalue l'action de la température sur la présure par le temps qui s'écoule jusqu'à la coagulation.

Voici les chiffres obtenus par Effront en exposant la présure pendant 4 heures à différentes températures :

Les expériences ont été faites avec de la présure fraîchement extraite de caillettes de veau. Dans un autre essai on a prolongé la durée de l'expérience pendant 12 heures.

L'analyse d'échantillons prélevés à différents moments a démontré qu'aux températures allant de 35 à 50°, la destruction de l'activité se fait progressivement avec la durée de l'action de la température. Entre 15 et 30° la perte en présure est seulement sensible dans les six premières heures et dans la seconde période de six heures on n'a plus constaté de variations.

Influence de la dilution. — Camus et Clery ont démontré que l'action de la température sur la présure s'accentue considérablement avec le degré de dilution de la présure dans l'eau.

Une présure peut être maintenue à 40° pendant au moins 10 minutes sans qu'on constate une perte sensible. La même présure diluée au préalable avec de l'eau devient déjà beaucoup plus sensible à l'influence de la température.

L'influence de la dilution s'exerce déjà quand on ajoute de très faibles proportions d'eau et s'accroît graduellement avec la quantité d'eau ajoutée.

Camus et Clery chauffent un volume déterminé de présure à 40° C. pendant 2 minutes. Puis ils ajoutent cette présure dans du lait maintenu à 40° et déterminent la vitesse de la coagulation. Parallèlement ils ajoutent à la même quantité de présure des quantités variables d'eau, l'exposent aussi à 40° pendant 2 minutes, puis mesurent le temps de la coagulation :

Degré de dilution de la présure	Temps de la coagulation	Degré de dilution de la présure	Temps de la coagulation
0	3',30"	80 °/₀ d'eau	12'
40 °/₀ d'eau	4',15"	100 » »	19'
60 » »	10'		

A l'inspection de ce tableau, nous remarquons qu'il a suffi de diluer la solution de présure de son volume d'eau pour la rendre beaucoup plus sensible à l'action de la température. Après 2 minutes à 40°, cette présure diluée est déjà devenue six fois moins active.

L'influence de la dilution s'observe aussi à la température de 30° mais d'une façon beaucoup moins appréciable qu'à 40°.

Les données que nous empruntons à Camus et Cléry ont été probablement obtenues avec de la présure à réaction alcaline ou bien la présure était riche en ferments protéolytiques étrangers qui peuvent dans certaines conditions l'influencer sensiblement.

Avec la présure du commerce ainsi qu'avec la présure obtenue de caillettes de veau desséchées, on ne perçoit point de sensibilité aussi prononcée vis-à-vis de la dilution.

La sensibilité de la présure à la température dépend avant tout de la réaction du milieu et elle diffère aussi suivant qu'on dilue la présure avec de l'eau ou avec de la glycérine.

Lorchot amène un volume de présure à 4 volumes soit avec de l'eau, soit avec HCl à 0,1 °/₀, soit avec de la glycérine. Il abandonne les trois dilutions pendant 10 minutes à différentes températures, et détermine ensuite avec les mêmes volumes de chaque présure diluée, le temps de la coagulation d'un volume déterminé de lait maintenu à 40° :

Genre de dilution	Témoin	Essai à 45°	Essai à 50°	Essai à 55°
Eau................	Coagule en 13'	15',5"	16'	2 h. 30'
HCl................	Coagule en 11',5"	14'	18'	54'
Glycérine	Coagule en 14'	18'	18'	18

On voit que la dilution de la présure avec de l'eau est cause que cet enzyme ne supporte point de température supérieure à 40°. Après 10 minutes à 45°, on constate déjà un affaiblissement sensible.

La conservation du ferment se fait beaucoup mieux dans un milieu acide. Si on emploie, d'autre part, de la glycérine au lieu d'eau, on voit qu'il n'y a plus d'altération de substance active même à 55°. On est donc en droit de conclure que l'eau exerce une action nuisible sur la présure. Cette conclusion est d'autant plus justifiée que la solution de la présure maintenue pendant 15 minutes à 66° devient inactive, tandis que la présure préalablement déshydratée peut supporter la température de 130°.

Les résultats obtenus avec l'eau acidulée s'expliquent seulement par les conditions de l'expérience et probablement par la provenance de la présure employée. Dans le suc gastrique maintenu à 40°, on constate une dégradation du pouvoir coagulant à l'égard du lait, tandis que le pouvoir protéolytique est conservé. Le suc gastrique préalablement neutralisé supporte beaucoup mieux la température de 40° ; il y a tout lieu d'admettre que c'est la pepsine qui intervient dans la destruction de la présure, où il y a une substance active qui produit cette action. En effet, dans la présure de caillettes de veau, la présence de pepsine est constante quoiqu'en proportion moindre que dans le suc gastrique ; d'autre part, on constate que cet extrait se conserve beaucoup mieux en milieu acide qu'en milieu neutre.

De toutes les données que nous venons de mentionner on peut donc conclure que les phénomènes qu'on observe dans l'étude de l'influence de la température sont de nature excessivement délicate. Les données contradictoires obtenues s'expliquent par l'influence de différents facteurs, lesquels sont souvent très difficiles à saisir.

La présure contient toujours des ferments protéolytiques et des substances étrangères qui influencent l'action de la température. Ajoutons enfin que la réaction du milieu et la dilution jouent un rôle pas du tout négligeable dans la question de résistance vis-à-vis de la température.

Influence de la température du lait sur la coagulation.

En étudiant la marche de la coagulation du lait emprésuré nous avons vu qu'en dépassant la température de 41°, la durée nécessaire à la coagulation augmente avec chaque degré, et qu'à 50° il faut le temps double de celui qui suffit à la température optima.

Nous avons mentionné que le ralentissement dans la marche de la coagulation, aux températures allant de 40 à 50°, doit être attribué à la destruction partielle de substance active, mais on peut aussi se demander si la température n'agit pas directement sur la caséine du lait en la rendant plus difficilement coagulable.

A cet effet on a porté des échantillons de même lait à différentes températures. On règle ensuite leur température à 40°, puis y ajoute la même quantité de présure.

Voici les résultats obtenus par Effront avec le lait maintenu 1 heure à différentes températures :

Température du lait	Temps de la coagulation	Température du lait	Temps de la coagulation	Température du lait	Temps de la coagulation
30°	21′	60°	26′	90°	41′
40°	21′	70°	28′	100°	48′
50°	24′	80°	31′		

Le lait chauffé entre 80 et 100° coagule beaucoup plus difficilement que le lait normal.

Le lait bouilli demande un temps double de celui du lait frais. Toutefois aux températures intermédiaires entre 30 et 50°, l'influence est très faible.

Influence de la réaction du milieu.

Action des acides. — La coagulation du lait par la présure se fait beaucoup plus rapidement dans un lait acide que dans un lait normal. La sensibilité de la présure pour l'acide est telle que des doses infinitésimales, indécelables par l'analyse directe, produisent des effets très manifestes.

Dans l'action des acides sur la présure, on retrouve les mêmes complications que dans l'action de la température. L'acide agit sur la coagulation par des voies différentes : Avant tout il favorise l'action de la présure elle-même, en agissant comme excitant ; mais en dehors de cela, la coagulation se trouve encore activée à la suite de l'action de l'acide sur le lait. La caséine en présence de doses croissantes d'acide devient de plus en plus apte à se coaguler. La vitesse de sa coagulation par la présure en présence d'acide, résulte donc d'effets qui s'ajoutent et s'influencent réciproquement (1).

Les expériences d'Effront montrent l'influence de l'acidité dans le tableau suivant :

Milligrammes de HCl par litre de lait	Durée de la coagulation	Valeur de la présure	Milligrammes de HCl par litre de lait	Durée de la coagulation	Valeur de la Présure
0	45′	R = 100	40	24′,05″	R = 181
1	44′,06″	102	100	10′,30″	402
5	40′,06″	111	200	4′,36″	960
10	37′,30″	120	225	3′,24″	1 1300
20	31′	245			

La valeur R exprime la marche comparative de la coagulation. Elle est représentée par le chiffre 100 dans le lait normal (essai n° 1). Dans ce lait additionné d'un milligramme d'acide (essai n° 2), la coagulation se produit plus rapidement, la valeur R est de 102 et cette valeur exprime le rapport entre la coagulation du lait normal et celle du lait avec 1 milligramme d'acide par litre. Dans les essais 2, 4, 5 et 6 on constate un rapport direct entre la dose d'acide ajoutée et la vitesse de la coagulation. Pour chaque milligramme d'acide additionné au lait, la valeur de R augmente de 2 °/₀ environ. Quand la dose d'acide dépasse 50 milligrammes, l'augmentation de R devient de plus en plus considérable et cesse d'être proportionnelle à la dose d'acide. On se trouve ici en présence de deux actions qui d'abord se superposent et se séparent ensuite ; la caséine, sous l'influence de l'acide, devient de plus en plus apte à se coaguler et la présure augmente d'activité. Mais quand on dépasse certaines limites, la présure se trouve défavorablement influencée.

La dose d'acide que la présure peut supporter, à la pression ordinaire, sans s'altérer, est relativement très considérable. La présure liquide supporte une acidité de 4 grammes par litre de HCl sans qu'on constate de dégradation du pouvoir diastasique. On peut laisser la présure en présence de ces doses d'acide pendant 10 à 15 jours ; après neutralisation on retrouve la même activité qu'avant l'acidification.

Action des alcalis. — La présure est encore beaucoup plus sensible à l'action des alcalis qu'à celle des acides. Une solution de présure diluée et alcalinisée avec la soude à raison de 1/500e pour mille, perd environ 50 °/₀ de son activité après 20 minutes. Un contact de 48 heures en présence de cette même dose fait disparaître toute activité (analyse après neutralisation). La sensibilité envers les alcalis dépend jusqu'à un certain point de la concentration de la solution de présure ; les solutions concentrées se montrent un peu moins sensibles que les solutions diluées.

Pour étudier l'influence des alcalis sur la coagulation du lait, Lorcher procède comme suit : Il alcalinise le lait à différents degrés et détermine la coagulation avec la même présure dans le lait normal et le lait alcalinisé.

La rubrique solution d'alcali °/₀ signifie la quantité de l'alcali employé pour 100 centimètres cubes de lait. L'influence sur la coagulation de chacun des alcalis est traduite par la dégradation du chiffre du pouvoir coagulant ; elle indique, d'une façon inverse, de combien la durée de la coagulation a été retardée. Ainsi, nous voyons que 4 milligrammes de soude °/₀ de lait font dégrader le pouvoir coagulant, représenté par le chiffre 100 dans le lait normal, au chiffre 70,8 ; une dose de 6 milligrammes °/₀ de lait font baisser ce chiffre de 50 °/₀ environ, indiquant par là qu'il a fallu pour la coagulation dans ces conditions un temps environ double de celui qu'il fallait pour coaguler le lait normal avec la même présure :

(1) Il faut tenir compte, en outre, que l'action de l'acide se manifeste sur la solubilisation des sels de chaux, qui, nous l'avons vu, influencent aussi la coagulation.

INFLUENCES DE LA SOUDE ET DE LA POTASSE CAUSTIQUES

NaOH (P. M. = 40) KOH (P. M. = 56)

Solution d'alcali °/0		Influence sur la coagulation a) NaOH	Influence sur la coagulation b) KOH
		Dégradation de 100 (lait témoin) à :	
a) NaOH .... b) KOH	0,004 gr. °/0 0,006 »	70,8	54,8
a) NaOH .... b) KOH	0,008 gr. °/0 0,012 »	60,7	44,7
a) NaOH .... b) KOH	0,04 gr. °/0 0,06 »	Coagulation floconneuse incomplète après plusieurs heures	

INFLUENCE DES CARBONATES

Na^2CO^3 (106) K^2CO^3 (138)

Alcali °/0 lait		Influence sur la coagulation a) Na^2CO^3	Influence sur la coagulation b) K^2CO^3
a) Na^2CO^3 .... b) K^2CO^3	0,011 gr. °/0 0,014 »	82,3	100
a) Na^2CO^3 .... b) K^2CO^3	0,02 gr. °/0 0,03 »	70	73,1
a) Na^2CO^3 .... b) K^2CO^3	0,04 gr. °/0 0,05 »	53,8	43,7
a) Na^2CO^3 .... b) K^2CO^3	0,11 gr. °/0 0,14 »	Pas de coagulation sensible après plusieurs heures	

On voit dans l'essai 1, qu'avec 11 milligrammes de Na^2CO^3 °/0 de lait, le pouvoir coagulant a faibli de 18 °/0, qu'avec 14 milligrammes de CO^3K^2 la coagulation s'est faite dans le même laps de temps que dans le lait normal ; le pouvoir coagulant n'a donc pas baissé, c'est ce qu'exprime le chiffre 100.

Une dose dix fois plus forte empêche presque complètement toute coagulation :

INFLUENCE DU BICARBONATE DE SOUDE

$NaHCO^3$ (84)

Sel °/0 lait	Influence sur la coagulation	Sel °/0 lait	Influence sur la coagulation
0,008 grammes	94,7	0,17 grammes	22,27
0,017 »	90	0,84 »	Pas de coagulation après 10 heures
0,08 »	47,3	4,2 »	Pas de coagulation ; décomposé

Si on compare les différents résultats obtenus avec les alcalis, on constate :

1° Que les alcalis caustiques sont des paralysants plus énergiques que les alcalis carbonatés ; la soude caustique influence plus défavorablement la coagulation que la potasse ;

2° Le bicarbonate agit moins fort que les carbonates neutres.

Il résulte de ces essais une indication pratique très importante : quand il s'agit de neutraliser la présure, on prendra de préférence le bicarbonate qui a beaucoup moins d'action sur l'enzyme que les autres alcalis.

Influence des sels sur la coagulation. — Lorcher a fait une étude systématique de l'influence des sels sur la marche de la coagulation par la présure. Il ajoute au lait des quantités différentes de sel déshydratés et compare l'action des doses représentant des fractions de leurs poids moléculaires.

Dans les tableaux qui suivent, on trouvera le résumé de ces essais.

La rubrique concentration exprime la fraction du P. M. du sel ajoutée par litre de lait ; la rubrique °/0 sel indique la quantité ajoutée par 100 centimètres cubes de lait. Enfin la rubrique

influence sur la coagulation, nous montre l'action accélératrice ou retardatrice des sels à différentes doses.

Le temps que prend le lait pour coaguler, sans addition de sels, est exprimé dans chaque essai par le chiffre 100. Le chiffre 50, par exemple, indique que la coagulation nécessite un temps double en présence de sel de celui du lait sans sel.

Dans tous les essais, le lait est d'abord additionné de sel ; puis on ajoute la présure et on expose le lait à 38°C. :

INFLUENCE DES SULFATES

Na^2SO^4 (142) K^2SO^4 (174)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en %		a) Na^2SO^4	b) K^2SO^4
1/1000 normale	a) Na^2SO^4 b) K^2SO^4	0,014 0,02	77,77 %	82,35 %
1/100 normale	a) Na^2SO^4 b) K^2SO^4	0,14 0,17	70,00 %	70,00 %
1/50 normale	a) Na^2SO^4 b) K^2SO^4	0,28 0,35	66,66 %	66,66 %
1/10 normale	a) Na^2SO^4 b) K^2SO^4	1,42 1,74	43,7 %	38,8 %
1/2 normale	a) Na^2SO^4 b) K^2SO^4	7,1 8,7	Cu : 14,8 %	Ca : 10,44 %

INFLUENCE DES NITRATES

$NaAzO^3$ (85) $KAzO^3$ (101)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en %		a) $NaAzO^3$	b) $KAzO^3$
1/1000 normale	a) $NaAzO^3$ b) $KAzO^3$	0,085 0,101	90,0 %	94,7 %
1/500 normale	a) $NaAzO^3$ b) $KAzO^3$	0,17 0,20	85,7 %	85,7 %
1/10 normale	a) $NaAzO^3$ b) $KAzO^3$	0,85 1,01	52,9 %	51,5 %
1/2 normale	a) $NaAzO^3$ b) $KAzO^3$	4,25 5,05	0,7 %	0,79 %

INFLUENCE DES PHOSPHATES

Na^2HPO^4 (142) K^2HPO^4 (174)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en %		a) Na^2HPO^4	b) K^2HPO^4
1/1000 normale	a) Na^2HPO^4 b) K^2HPO^4	0,014 0,017	85,7 %	90 %
1/500 normale	a) Na^2HPO^4 b) K^2HPO^4	0,028 0,034	75,0 %	72 %
1/100 normale	a) Na^2HPO^4 b) K^2HPO^4	0,14 0,17	33,33 %	66 %
1/10 normale	a) Na^2HPO^4 b) K^2HPO^4	1,42 1,74	Pas de coagulation observée	62 %

Influence des iodures

NaI (150) KI (166)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en $^0/_0$		*a*) NaI	*b*) KI
$^1/_{100}$ normale	*a*) NaI *b*) KI	0,15 0,17	77,77 $^0/_0$	82,35 $^0/_0$
$^1/_{50}$ normale	*a*) NaI *b*) KI	0,3 0,33	70,00 $^0/_0$	70,00 $^0/_0$
$^1/_{25}$ normale	*a*) NaI *b*) KI	0,6 0,66	63,63 $^0/_0$	60,9 $^0/_0$
$^1/_{10}$ normale	*a*) NaI *b*) KI	1,5 1,66	41,17 $^0/_0$	45,16 $^0/_0$
$^1/_2$ normale	*a*) NaI *b*) KI	7,5 8,3	Pas de coagulation typique	Plusieurs heures

Influence des bromures

NaBr (103) HBr (119)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en $^0/_0$		*a*) NaBr	*b*) KBr
$^1/_{100}$ normale	*a*) NaBr *b*) KBr	0,103 0,12	97,0 $^0/_0$	85,0 $^0/_0$
$^1/_{50}$ normale	*a*) NaBr *b*) KBr	0,21 0,24	89,0 $^0/_0$	65,3 $^0/_0$
$^1/_{25}$ normale	*a*) NaBr *b*) KBr	0,41 0,17	80,9 $^0/_0$	58,6 $^0/_0$
$^1/_{10}$ normale	*a*) NaBr *b*) KBr	1,03 1,19	58,6 $^0/_0$	18,0 $^0/_0$
$^1/_2$ normale	*a*) NaBr *b*) KBr	5,15 5,95	16,0 $^0/_0$	0,8 $^0/_0$

Influence des chlorures alcalins

NaCl (58,5) KCl (74,5)

Solution de sel			Influence sur la coagulation	
normale	en $^0/_0$		*a*) NaCl	*b*) KCl
$^1/_{100}$ normale	*a*) NaCl *b*) KCl	0,06 0,074	80,9 $^0/_0$	94,4 $^0/_0$
$^1/_{50}$ normale	*a*) NaCl *b*) KCl	0,12 0,15	80,9 $^0/_0$	94,4 $^0/_0$
$^1/_{10}$ normale	*a*) NaCl *b*) KCl	0,58 0,74	73,8 $^0/_0$	70,83 $^0/_0$
$^1/_2$ normale	*a*) NaCl *b*) KCl	2,92 3,72	37,0 $^0/_0$	29,00 $^0/_0$
Normale	*a*) NaCl *b*) KCl	5,85 7,45	23,9 $^0/_0$	20,9 $^0/_0$

Influence du chlorure de lithium

LiCl (42,5)

Solution de sel — normale	Solution de sel — en $^0/_0$	Influence sur la coagulation	Solution de sel — normale	Solution de sel — en $^0/_0$	Influence sur la coagulation
$^1/_{1000}$ normale	0,004	106,6 $^0/_0$	$^1/_{50}$ normale	0,085	103 $^0/_0$
$^1/_{500}$ normale	0,0085	106,6 $^0/_0$	$^1/_{10}$ normale	0,42	88 $^0/_0$
$^1/_{100}$ normale	0,04	103,0 $^0/_0$	$^1/_2$ normale	2,12	environ 20 $^0/_0$

Influence des fluorures et oxalates

NaFl (42) $K^2C^2O^4$ (166)

Solution de sel — normale	Solution de sel — en $^0/_0$	Influence sur la coagulation — a) NaFl	Influence sur la coagulation — b) $K^2C^2O^4$
$^1/_{1000}$ normale	a) NaFl 0,004 b) $K^2C^2O^4$ 0,002	100	41,6 $^0/_0$
$^1/_{500}$ normale	a) FaFl 0,008 b) $K^2C^2O^4$ 0,034	Inobservée	1,2 $^0/_0$
$^1/_{100}$ normale	a) NaFl 0,04 b) $K^2C^2O^4$ 0,17	37 $^0/_0$	8 h. $^1/_2$
$^1/_{10}$ normale	a) NaFl 0,42 b) $K^2C^2O^4$ 1,66	Dans les 20 heures pas observé de coagulation	

Influence des alcalino-terreux

$Ca(OH)^2$ (74) $Ba(OH)^2$ (171)

Solution de sel — normale	Solution de sel — en $^0/_0$	Influence sur la coagulation — a) $Ca(OH)^2$	Influence sur la coagulation — b) $Ba(OH)^2$
$^1/_{1000}$ normale	a) $Ca(OH)^2$ 0,007 b) $Bu(OH)^2$ 0,017	84,2 $^0/_0$	80,0 $^0/_0$
$^1/_{500}$ normale	a) $Ca(OH)^2$ 0,015 b) $Bu(OH)^2$ 0,034	66,6 $^0/_0$	66,6 $^0/_0$
$^1/_{100}$ normale	a) $Ca(OH)^2$ 0,07 b) $Bu(OH)^2$ 0,17	21,0 $^0/_0$	33,3 $^0/_0$
$^1/_{50}$ normale	a) $Ca(OH)^2$ 0,15 b) $Bu(OH)^2$ 0,34	Commencement de coagulation incertain	

Influence du nitrate de barium

$Ba(AzO^3)^2$ (261)

Solution de sel — normale	Solution de sel — en $^0/_0$	Influence sur la coagulation	Solution de sel — normale	Solution de sel — normale	Influence sur la coagulation
$^1/_{500}$ normale	0,05 $^0/_0$	100 $^0/_0$	$^1/_{10}$ normale	2,61 $^0/_0$	177,0 $^0/_0$
$^2/_{100}$ normale	0,26 $^0/_0$	133 $^0/_0$	$^1/_5$ normale	5,22 $^0/_0$	106,6 $^0/_0$
$^1/_{50}$ normale	0,52 $^0/_0$	160 $^0/_0$			

Influence des chlorures de calcium, strontium, barium

$CaCl^2$ (111) $SrCl^2$ (159) $BaCl^2$ (208)

Solution de sel		Influence sur la coagulation		
normale	en %	*a*) $CaCl^2$	*b*) $SrCl^2$	*c*) $BaCl^2$
1/1000 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 0,011 *b*) $SrCl^2$ .... 0,016 *c*) $BaCl^2$ 0,021	133 %	114 %	123 %
1/500 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 0,022 *b*) $SrCl^2$ .... 0,032 *c*) $BaCl^2$ 0,042	145 %	133 %	133 %
1/100 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 0,11 *b*) $SrCl^2$ .... 0,16 *c*) $BaCl^2$ 0,21	320 %	229 %	266 %
1/50 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 0,22 *b*) $SrCl^2$ .... 0,32 *c*) $BaCl^2$ 0,42	533 %	266 %	400 %
1/10 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 1,11 *b*) $SrCl^2$ .... 1,59 *c*) $BaCl^2$ 2,08	266 %	177 %	533 %
1/2 normale	*a*) $CuCl^2$ .... 5,55 *b*) $SrCl^2$ .... 7,95 *c*) $BaCl^2$ 10,4	28 %	66 %	69 %

Influence des chlorures de magnésium et zinc

$MgCl^2$ (95) $ZnCl^2$ (136)

Solution de sel		Influence sur la coagulation	
normale	en %	*a*) $MgCl^2$	*b*) $ZnCl^2$
1/1000 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 0,009 *b*) $ZnCl^2$ 0,014	65,5 %	126,6 %
1/500 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 0,019 *b*) $ZnCl^2$ 0,027	70,74 %	135,7 %
1/100 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 0,095 *b*) $ZnCl^2$ 0,136	100,00 %	146,1 %
1/50 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 0,19 *b*) $ZnCl^2$ 0,27	271,00 %	172,0 %
1/10 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 0,95 *b*) $ZnCl^2$ 1,36	380,00 %	37,0 %
1/2 normale	*a*) $MgCl^2$ .... 4,75 *b*) $ZnCl^2$ 6,8	Début de la coagulation pas net	

Influence des chlorures de cadmium et aluminium

$CdCl^2$ (183) $AlCl^3$ (133,9)

Solution de sel		Influence sur la coagulation	
normale	en %	*a*) $CdCl^2$	*b*) $AlCl^3$
1/10000 normale	*a*) $CdCl^2$ .... 0,002 *b*) $AlCl^3$ 0,013	103,2 %	106,6 %
1/5000 normale	*a*) $CdCl^2$ .... 0,004 *b*) $AlCl^3$ 0,003	106,6 %	114,0 %
1/1000 normale	*a*) $CdCl^2$ .... 0,02 *b*) $AlCl^3$ 0,013	114,0 %	126,6 %
1/500 normale	*a*) $CdCl^2$ .... 0,04 *b*) $AlCl^3$ 0,03	160,0 %	172,0 %
1/100 normale	*a*) $CdCl^2$ .... 0,14 *b*) $AlCl^3$ 0,13	172,0 %	320,0 %

INFLUENCE DU SULFATE DE MAGNÉSIUM ET DU NITRATE DE BARIUM

$MgSO^4$ (120) $Ba(AzO^3)^2$(261)

Solution de sel		Influence sur la coagulation	
normale	en $^0/_0$	a) $MgSO^4$	b) $Ba(AzO^3)^2$
$^1/_{1000}$ normale	a) $MgCl^2$ .... 0,012 b) $Ba(AzO^3)^2$ 0,026	106,6 $^0/_0$	100,0 $^0/_0$
$^1/_{500}$ normale	a) $MgCl^2$ .... 0,024 b) $Ba(AzO^3)^2$ 0,05	114,0 $^0/_0$	106,6 $^0/_0$
$^1/_{100}$ normale	a) $MgCl^2$ .... 0,12 b) $Ba(AzO^3)^2$ 0,26	160,0 $^0/_0$	126,6 $^0/_0$
$^1/_{10}$ normale	a) $MgCl^2$ .... 1,20 b) $Ba(AzO^3)^2$ 2,61	114,0 $^0/_0$	177,0 $^0/_0$
$^1/_2$ normale	a) $MgCl^2$ .... 6,0 b) $Ba(AzO^3)^2$ 13,05	10,33 $^0/_0$	Inobservé

Les données obtenues par Lorcher concordent en général avec celles obtenues par Duclaux.

L'influence des sels sur la coagulation du lait emprésuré se manifeste très différemment suivant la nature de ceux-ci. Certains sels accélèrent la coagulation ; d'autres la retardent considérablement. Dans la catégorie des sels accélérateurs se rangent le Ba $(AzO^3)^2$, les chlorures de barium, calcium, strontium, cadmium et aluminium. A la catégorie des sels retardateurs appartiennent surtout les sulfates, les iodures, bromures, chlorures et fluorures de potassium et sodium, ainsi que toute une série d'autres sels encore.

On remarque aussi une différence d'action suivant la concentration des solutions salines. Avec la plupart des sels retardateurs, l'action se renforce avec l'augmentation de la dose saline. Dans quelques cas isolés ; on observe au contraire une action accélératrice avec faibles doses, et un retard avec doses plus fortes.

En dehors des sels mentionnés, il faut encore citer le borax, qui, à la dose de 0,1 gr. par litre, retarde déjà considérablement la coagulation. Avec 1 gramme par litre, le borax est cause que le lait coagule 4 fois moins vite que le lait normal ; avec 2 grammes par litre, le lait coagule 16 fois moins vite que sans additioe de ce sol.

Pour expliquer les effets produits par les sels, il faut tenir en considération :

1° L'influence nuisible des alcalis et l'action favorable des acides. Les sels tels que $AlCl^3$, $CdCl^2$, se dissocient très facilement et provoquent l'accélération de la coagulation par l'acide qu'ils mettent en liberté ;

2° L'influence que les sels exercent directement sur la présure ;

3° L'action que les sels peuvent avoir sur les phosphates et la caséine du lait.

Dans le chapitre précédent on a exposé les voies différentes par lesquelles agissent le citrate, chlorure et fluorure de soude et il manque encore à l'heure actuelle une étude complète sur l'action d'autres sels au même point de vue.

Influence d'autres substances chimiques sur la coagulation par la présure.

Les albumoses et peptones ajoutées au lait retardent considérablement l'action de la présure. Cette action paralysante s'explique en partie par la circonstance que les peptones peuvent entrer en combinaison avec les phosphates acides du lait et rendre l'action de la présure plus difficile par le changement de réaction du milieu. Mais en dehors de cette action indirecte, on peut expérimentalement démontrer que les albumoses et peptones agissent sur la présure par une tout autre voie. Il y a tout lieu d'admettre que l'effet nuisible des peptones se trouve en relation directe avec l'action réversive qu'exerce la présure sur ces substances. L'action retardatrice se manifeste déjà quand on ajoute au lait 1/2 $^0/_0$ de peptone ; en présence de 5 $^0/_0$, la présure ne produit presque plus d'action dans le lait. Avec l'augmentation des doses de peptone, les conditions deviennent favorables pour l'action réversive de la présure sur les peptones; l'effet produit dans ce sens paralyse probablement l'effet produit dans le sens contraire.

La présure est très sensible à l'action des antiseptiques. Les solutions de présure, saturées de chloroforme ou de thymol, se détruisent très rapidement. Toutefois le lait chloroformisé fournit un travail normal avec la présure non traitée par le chloroforme ; la coagulation n'est nullement ralentie.

Avec le formol on n'observe plus cette différence. Ce dernier corps peut être considéré comme le paralysant par excellence de la présure. Il agit indistinctement si on le met dans la solution de présure ou si on l'ajoute d'abord au lait. Le lait additionné de formol à raison d'un gramme par litre voit retarder considérablement sa coagulation par la présure. Avec 3 grammes par litre, la présure ne travaille presque plus.

L'acide borique, à la dose d'un gramme par litre de lait, rend la coagulation 20 fois plus difficile que dans le lait normal. Il y a à remarquer que, comme paralysant, ce corps agit beaucoup plus énergiquement que le borax.

La saccharine employée à très faible dose accélère l'action de la présure et la paralyse à dose plus élevée.

L'iode à faible dose est sans action sur la présure, Morgenroth utilise cette propriété de l'iode pour stériliser des solutions de présure. Il obtient des résultats appréciables au point de vue de la conservation de l'enzyme, en ajoutant à 10 centimètres cubes de solution de présure 1 centimètre cube d'iode N/10 pendant 1 heure à la température ordinaire. Puis il détruit l'iode libre par l'hyposulfite de soude La présure ne s'affaiblit presque point et le liquide ainsi obtenu est pratiquement stérile.

Analyse de la Présure.

Méthode commerciale pour déterminer la force de la présure. — Détermination de l'unité de présure. — Méthode de Morgenroth. — Méthode de W. Sawlagow.

La présure se trouve dans le commerce sous forme de solution ou à l'état de poudre.

Pour déterminer la force de la présure liquide, on fait une dilution au 1/100.

Le produit solide doit être soigneusement dissout dans l'eau à 1 $^0/_0$; la solution doit être claire.

On introduit dans des tubes à réactif 10 centimètres cubes de lait, qu'on amène à 38° dans un bain-marie qu'on maintient à cette température. Une fois que le lait dans les tubes est à 38°, on y ajoute un demi centimètre de solution de présure à 1 $^0/_0$ et on note le nombre de minutes qui s'écoulent jusqu'à la coagulation :

Temps de la coagulation	Force de la présure	Temps de la coagulation	Force de la présure
20 minutes	4 000	7 minutes	11 000
15 »	6 000	6 »	13 000
10 »	8 000	5 »	16 000
8 »	10 000		

La force de la présure est exprimée par le nombre de centimètres cubes de lait qu'un gramme de présure peut coaguler en 40 minutes et à la température de 38° C.

Un demi centimètre cube de solution de présure employée correspond à 5 milligrammes de produit analysé. Introduit dans 10 centimètres cubes de lait, on aboutit à une proportion entre la présure et le lait de 1/2000. Si on obtient dans ces conditions la coagulation en 20 minutes, on peut calculer la quantité de lait qu'un gramme de présure pourra coaguler en 40 minutes en prenant comme base :

$$x : 2000 = 40 : 20 = \text{force présure } 4\,000.$$

Unité de présure. — La méthode précédente s'applique spécialement à l'analyse des produits commerciaux de présure. On obtient des résultats plus exacts si on emploie la méthode dite de l'unité de présure.

Effront emploie comme unité de présure la quantité de présure qui provoque la coagulation de 10 centimètres cubes de lait à 38° en 40 minutes.

Pour rechercher la valeur d'une présure exprimée en unités on procède comme suit :

On remplit une série de tubes avec 10 centimètres cubes de lait, puis on les porte à 38°. On ajoute dans chaque tube 1 centimètre cube de liquide actif amené au préalable à différentes dilutions avec de l'eau. On observe dans quel tube la coagulation se produit exactement en 40 minutes :

Valeur comparative de quelques produits contenant de la présure

Provenance	Nature de la dilution	Unités	Provenance	Nature de la dilution	Unités
Présure sèche de caillettes de veau	1-1500	1 500	Suc gastrique neutralisé par bicarbonate	1-20	20
Présure liquide du commerce.	1- 900	900	Suc gastrique non neutralisé.	1-38	38

Méthode de Morgenroth. — La méthode dite de l'Unité fournit bien les valeurs comparatives des différentes présures, mais elle ne peut pas servir quand il s'agit d'apprécier des doses très faibles de substance active.

Dans ce cas, même en opérant sur des volumes de lait très réduits, la durée de la coagulation peut se prolonger pendant des journées entières, et un résultat positif peut être attribué alors à une infection, comme un résultat négatif peut être imputé à la destruction de l'enzyme à la température de 38-40°.

Morgenroth, en vue d'éviter ces difficultés, procède comme suit : Il agite énergiquement le lait avec 1 $^0/_0$ de chloroforme, puis il refroidit à une température voisine de 0° C. Il ajoute ensuite pour 10 centimètres cubes de lait de 0,1 à 1 centimètre cube de liquide à analyser et abandonne pendant 12 heures à 0° environ. Il porte alors les échantillons dans un bain-marie à 38°. L'action de la présure à froid diminue considérablement le temps de l'action à 38°. On évite ainsi l'influence néfaste de la température optima prolongée. Même en présence de traces de présure, la coagulation se produit dans les premières 3 heures.

La vérification de la méthode Morgenroth a démontré que pour le dosage de très faibles quantités de présure, elle est quatre fois plus sensible que les méthodes ordinaires.

W. Sawlajow préconise pour l'analyse de la présure un appareil spécial qui permet de constater avec précision le moment de la coagulation du lait. Le lait empresuré s'écoule à température constante par des tubes capillaires. Au moment de la coagulation, l'écoulement des gouttelettes est arrêté.

Sur la Propresure. — Dans les muqueuses d'estomac, la présure se rencontre dans deux états différents : ferment actif ou présure proprement dite, et proferment ou proprésure.

Sous l'infuence de doses très faibles d'acide vers la température optima, la proprésure est rapidement transformée en présure active.

La présence de proprésure se laisse facilement démontrer dans l'extrait glycériné des muqueuses desséchées. Un extrait glycériné de muqueuses est additionné d'un volume de HCl à 0,1 %, et abandonné à la température optima pendant 1 heure. Pour contrôle, on mélange 1 volume d'extrait glycériné avec 1 volume d'eau et l'abandonne aussi pendant 1 heure à la température optima.

On détermine ensuite dans les deux solutions le pouvoir coagulant vis-à-vis du lait.

L'extrait glycériné acidulé se montre considérablement plus actif que l'extrait dilué avec l'eau. L'activité acquise sous l'influence de l'acide doit être expliquée par la transformation de proprésure en présure.

Voici une expérience de Lorcher se rapportant à cette transformation :

Dans une série de tubes on verse 10 centimètres cubes de lait et des quantités différentes de HCl à 0,1 %. A chaque échantillon de lait ainsi acidifié on ajoute un demi-centimètre cube d'extrait glycériné de muqueuses et on détermine à 40° la durée de la coagulation.

Cette série d'essais (série A) nous fournit des données sur l'influence des doses d'acide employées sur la marche de la coagulation.

Dans une deuxième série (B), on change les conditions de l'expérience tout en employant les mêmes proportions de présure, lait et acide. Au lieu d'ajouter l'acide directement au lait, on l'ajoute à la solution glycérinée de muqueuses et abandonne 2 heures à la température optima.

Ensuite on ajoute l'extrait glycériné au lait comme dans la série A. Dans les 2 séries, la présure agit par conséquent en présence des mêmes doses d'acide :

Extrait de présure	HCl à 0,1 % (centim. cubes)	HCl pour un litre de lait (milligrammes)	Durée de la coagulation	
			Série A	Série B
1) 0,5 centimètre cube	0,00	0	23'	23'
2) 0,5 » »	0,05	5	19 1/2	2
3) 0,5 » »	0,08	8	18 1/2	2
4) 0,5 » »	0,1	10	17	2
5) 0,5 » »	0,5	50	15 1/2	1

Dans la série B, en présence d'une dose d'acide de 0,05, le lait était coagulé en 2 minutes, tandis que sans addition d'acide il fallait 23 minutes.

Dans la série A, la même dose d'acide produit une action relativement très faible, on descend seulement de 23 à 19 1/2.

La différence radicale dans les résultats obtenus suivant qu'on ajoute l'acide directement au lait ou d'abord à la présure, démontre que la vitesse de coagulation constatée dans la série B ne peut point être expliquée par le changement de réaction du milieu. On doit donc admettre qu'il s'est formé dans ces conditions une quantité plus considérable de substance active dans l'extrait glycériné.

L'existence de proprésure est fortement contestée par Duclaux. Ce savant n'admet point qu'il existe dans les muqueuses et encore moins dans l'extrait de muqueuses une substance particulière, inactive, capable de devenir active par le seul changement chimique du milieu, soit par addition d'acide.

Les expériences de Lorcher s'expliquent d'après Duclaux par la présence dans l'extrait glycériné de granulations ou de débris cellulaires qui retiennent la présure et empêchent sa dissolution dans le lait. L'apparition de présure à la suite du contact de l'acide serait due à la circonstance que la présure sous l'influence de l'acide se détache des granulations où elle restait à l'état insoluble et passe ainsi à l'état soluble.

Cette manière de voir se trouve cependant en contradiction avec le lait que l'extrait de muqueuses filtré, parfaitement limpide, se comporte de la même façon que l'extrait non filtré.

Dans les deux cas, l'acide étendu augmente considérablement la teneur en substance active.

La proprésure doit être considérée comme la substance-mère de la présure. Il est plus que probable que le passage d'un état à l'autre est la conséquence d'une hydratation qui se trouve facilitée par la présence d'acide.

Les expériences de Lorcher ont été faites sur l'extrait de muqueuse desséchée. La proprésure se retrouve aussi dans la muqueuse fraîche quoique en proportion beaucoup moindre que dans la muqueuse desséchée. L'extrait de muqueuse fraîche se montre deux fois plus actif que l'extrait de la même quantité de muqueuse desséchée préalablement ; il contient, par conséquent, deux fois plus de présure. Mais le traitement par l'acide étendu de cet extrait prouve qu'il contient peu de proprésure. L'extrait de muqueuse, desséchée au contraire, est riche en proprésure et relativement pauvre en présure.

De l'augmentaiion de la teneur en proprésure des muqueuses par la dessiccation, on peut conclure qu'il s'est produit une déshydratation qui transforme la présure en proferment.

Les expériences d'Effront ont confirmé la rétrogradation de la présure en proprésure. Un phénomène

de même ordre doit se passer dans la dégradation qu'on observe dans la présure fraîche pendant les deux premiers mois de conservation.

La transformation de proprésure en présure par le contact d'acide se fait assez rapidement. En employant, pour un volume de présure, un volume d'acide à 0,1 %, on arrive à la transformation complète après 30 minutes.

Voici un essai montrant la marche de la transformation de proprésure en présure. Une partie de solution de présure est mélangée avec 1 partie de HCl à 0,1 %. De ce mélange on prélève 0,1 c. c. à différents moments et l'introduit dans 10 centimètres cubes de lait maintenu à 40° :

Durée du contact avec HCl à 0,1 %	Durée de la coagulation (minutes)	Durée du contact avec HCl à 0,1 %	Durée de la coagulation (minutes)
1 minute	43	10 minutes	6,5
2 »	24	20 »	5,5
3 »	19	60 »	5,5
5 »	11		

La proprésure résiste mieux à l'action des alcalis que la présure ; elle supporte également mieux la température. Dans un mélange de proprésure et présure maintenu à 70° C., la présure se trouve éliminée quasi complètement, tandis que la proprésure est beaucoup moins atteinte.

Sur l'identité des différentes Présures.

Actinoprésure. — Parachymosine. — Présure du suc gastrique.

Les présures de source différente ne sont pas également influencées par les conditions chimiques du milieu. La température notamment a souvent une action différente sur elles ; la marche de la coagulation est inégale, par exemple, quant à la proportionnalité entre la quantité de substance active et la durée de la coagulation.

L'action différente de la température s'observe tout particulièrement sur l'actino-présure étudiée par Mesnil. Cet enzyme est la substance active intercellulaire qu'on trouve chez les Actinæ. On le prépare par trituration des filaments mésentériques. La température optima de cette présure ne diffère point sensiblement de celle de la présure ordinaire, mais alors que la présure ordinaire n'agit point à 15°, chez l'actinoprésure on constate déjà une action sensible même à 6° C.

Température	Durée de la coagulation (minutes)	Température	Durée de la coagulation (minutes)
38° C.	10	15° C.	105'
35° C.	12	8° C.	3h,30'
20° C.	45	6° C.	4 heures

D'après Ivar Bank, dans le suc gastrique de l'homme et du cochon, il existe une présure particulière qu'il désigne sous le nom de Parachymosine. Cette présure diffère de celle de caillette de veau par les propriétés suivantes :

1° La présure de veau se détruit par l'action de la pepsine, tandis que la parachymosine y résiste en milieu faiblement acide ; après neutralisation par le carbonate de soude, la solution agit sur le lait normal ;

2° La présure de veau se détruit à 70° C., la parachymosine à 75° seulement ;

3° La parachymosine est plus sensible à l'action des alcalis : à la dose d'un centigramme, elle est détruite après 24 heures ;

4° La parachymosine et la présure montrent des différences sensibles à l'action de KCl, $CaCl^2$. Le KCl favorise plus la coagulation et le $CaCl^2$ la paralyse plus chez la parachymosine que chez la présure ordinaire.

D'après la durée de la coagulation à mesure qu'on augmente la dose de présure, Ivar Bank distingue la présure du suc gastrique de chien avec la parachymosine et la chymosine de caillette de veau :

Suc gastrique de chien			Parachymosine			Présure ordinaire		
Lait (cent. cubes)	Suc gastrique (cent. cubes)	Temps de coagulation	Lait	Ferment	Temps de coagulation	Lait	Présure	Temps de coagulation
10	0,2	10',5	10	1	2',30	10	1	38',30
10	0,1	34',10	10	1/2	7',30	10	1/2	4'
20	0,1	159'	10	1/4	40'	10	1/4	8',30
			10	1/8	Pas de coagulation	10	1/8	17'

Avec la chymosine, la proportionnalité entre la quantité d'enzyme et la durée de la coagulation est régulière. Tandis qu'avec la parachymosine et le suc gastrique de chien, cette proportionnalité disparaît.

En présence des différences observées dans la marche de l'action suivant la quantité d'enzyme employée, et la sensibilité différentes aux conditions physiques et chimiques du milieu suivant la provenance de la substance active, on conclut généralement à la non-identité des enzymes de différente source. Cette manière de voir demande à être encore confirmée et jusqu'à preuve du contraire elle nous paraît erronée.

Dans l'étude de l'action des enzymes on ne peut point séparer l'action des substances actives de celle du milieu où ils se trouvent. On ne connaît point de méthode permettant d'isoler les enzymes à l'état pur ; la substance active est toujours accompagnée d'autres substances qui influencent son activité soit favorablement soit défavorablement. Ce sont les substances étrangères dont la présence est constante qui, suivant l'origine de l'enzyme et les conditions où on les place, influencent les effets produits d'une façon ou d'une autre.

Cette manière de voir se trouve confirmée par les expériences de Pawlow, desquelles il résulte qu'on peut observer avec la même présure une marche de coagulation très différente suivant la dilution ou la réaction du milieu où on la place.

Nous savons qu'avec la présure de veau les quantités de substance active et les temps de coagulation sont en raison inverse.

Avec le suc gastrique neutralisé par le bicarbonate, la marche de la coagulation est conforme à cette loi :

Suc gastrique neutralisé par CO^3HNa

Suc gastrique	Temps de la coagulation (minutes)	Suc gastrique	Temps de la coagulation (minutes)
0,8 centimètre cube..........	2',30	0,2 centimètre cube..........	10',20
0,4 » »	5'		

On arrive à tout autre chose quand on étudie le même suc gastrique fortement dilué, et neutralisé par du carbonate de baryum :

Suc gastrique neutralisé par CO^3Ba, dilué 10 fois

Suc gastrique	Durée de la coagulation	Carrés des temps de coagulation	Suc gastrique	Durée de la coagulation	Carrés des temps de coagulation
1 centimètre cube.....	10',5	110	6 centimètres cubes...	4',25	17
3 » »	6'	36			

On voit ici qu'au lieu d'être en raison inverse les quantités de ferment sont en raison des carrés des temps de coagulation.

Si on étudie le même suc sans le neutraliser, ni le diluer, voici la marche qu'on observe :

Suc acide

Suc gastrique acide	Durée de la coagulation	Racines carrées des temps de coagulation	Suc gastrique acide	Durée de la coagulation	Racines carrées des temps de coagulation
0,1 centimètre cube ...	11'	3,3	0,3 centimètre cube ...	1',25	1,1
0,2 » » ...	3'	1,7			

Nous voyons cette fois que les quantités de ferment sont inversement proportionnelles aux racines arrées des temps de coagulation.

Cette loi se maintient aussi pour le suc gastrique neutralisé au préalable avec $BaCO^3$ (sans dilution) :

Suc gastrique	Durée de la coagulation	Racines carrées des temps de coagulation	Suc gastrique	Durée de la coagulation	Racines carrées des temps de coagulation
0,1 centimètre cube ...	95'	9,8	0,3 centimètre cube ...	10'	3,2
0,2 » » ...	23'	4,9	0,5 » » ...	3',5	1,9

Nous voyons qu'avec le même suc gastrique on peut obtenir trois marches de coagulation différentes suivant les conditions physiques et chimiques du milieu.

L'influence de l'alcalinité, de l'alcali ou de l'acidité se fait sentir à la fois sur la présure et sur la coagulation.

Dans la question de dilution, il entre aussi un facteur de même ordre. Il est naturel que par la variation de ces conditions on aboutisse à des phénomènes se manifestant diversement.

Action de la présure sur les peptones et albumoses.

Rôle de la présure dans l'assimilation des matières albuminoïdes. — Expériences de Danilewsky. — Formation des plastéines ou coaguloses. — Nature de la substance coagulogène. — Conditions favorables à la formation des coaguloses. — Influence de la concentration. — Influence de la réaction du milieu.

Quand on étudie les conditions de la sécrétion des enzymes, on constate généralement que les diastases sécrétées correspondent à un besoin nutritif. Il existe une relation directe entre le milieu nutritif et la diastase formée, et *a priori*, on ne peut concevoir l'apparition constante d'un enzyme sans utilité quelconque pour les cellules ou organismes qui l'élaborent. Le rôle de la présure à ce point de vue reste encore à éclaircir.

La présure joue un rôle important dans la digestion de la caséine. Le lait coagulé se digère plus facilement que le lait naturel et la présence de présure dans le suc digestif des animaux en lactation correspond à un besoin réel. Mais comment expliquer la présence de la diastase dans les végétaux, chez les poissons, dans le sang et les différents organes ? L'utilité de la présure en dehors de la digestion du lait est restée jusqu'en ces derniers temps sans explication plausible. Cette anomalie même amène Pawlow à douter de l'individualité de la présure qu'il considère simplement comme une propriété particulière de la pepsine.

Danilewsky et ses élèves ont constaté que les peptones obtenues par la digestion pepsique subissent sous l'influence de la présure une transformation profonde.

En présence de présure les solutions de peptones se troublent, forment un précipité insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau légèrement alcalinisée ou acidulée. Le précipité formé dans les peptones par la présure constitue la plastéine. Il donne les réactions des matières albuminoïdes. Les réactions chimiques des plastéines, la circonstance que les conditions de milieu favorables à la formation des plastéines sont défavorables à l'action de la pepsine, ont conduit Danilewsky à conclure qu'on se trouve en présence d'une action diastasique réversible. La molécule albuminoïde disloquée par l'action de la pepsine se synthétiserait à nouveau par l'intervention de la présure. La présure serait donc une diastase réversive capable de produire un travail synthétique, et son rôle au point de vue physiologique consisterait dans la formation de réserves albuminoïdes non diffusibles et non solubles au moyen des produits d'hydrolyse de la matière albuminoïde, produits qui sont solubles et diffusibles.

D'après l'école de Danilowsky, la plastéine serait une sorte de globuline particulière. Sa composition est indépendante de la matière albuminoïde dont elle provient. On aboutit donc à la formation d'une seule espèce de matière albuminoïde en partant de différentes variétés.

Voilà d'après Sawlajow la composition de la plastéine provenant de la peptonisation de différentes matières albuminoïdes :

	Plastéine d'oxalbumine °/o	Plastéine de myosine	Plastéine de caséine	Plastéine de peptone Witte (de fibrine)
C	55,17	54,89	55,74	53,49
H	7,54	7,13	7,19	7,27
Az	14,78	14,67	14,68	15,33
S	1,42	1,17	0,74	1,25
O	20,97	21,14	21,65	22,60
P	—	—	0,16	—

Si on admet avec Danilewsky que la présure provoque une recombinaison de la molécule albuminoïde au moyen des produits d'hydrolyse, il s'ensuivra que dans la formation de plastéine tous ces produits d'hydrolyse indistinctement devront prendre part également. Cette preuve n'est pas donnée. Au contraire, les expériences ont démontré que les plastéines se forment au détriment de certains produits de dédoublement seulement à l'exclusion des autres. Comme il est impossible, avec les débris incomplets d'un objet cassé de reconstituer l'objet primitif, il est évident que la plastéine ne peut pas être une matière albuminoïde native. L'identité des analyses démontrée par Sawlajow avec différentes plastéines ne prouve pas non plus qu'on se trouve en présence d'une individualité chimique. Les différentes peptones employées par Sawlajow tout en ayant une provenance différente ont néanmoins une composition très analogue et les plastéines obtenues peuvent donc être dans ces conditions un mélange de corps différents se trouvant dans les mêmes proportions dans chacune.

La composition des plastéines a été étudiée avec beaucoup de soin par Lawrow et Woit. Ces savants se sont appliqués à déterminer la substance coagulogène susceptible de produire la plastéine qu'ils appellent coagulose.

La méthode suivie par Lawrow est la suivante :

L'albumine est soumise à l'action très profonde de la pepsine à 35-40° C pendant 25 jours, en présence de 0,5 °/oo (?) d'acide sulfurique. La peptone produite est débarrassée d'acide sulfurique, puis concentrée à l'état sirupeux.

Par l'addition successive au sirop de quantités croissantes d'alcool, on sépare 4 fractions :

La dernière est obtenue par addition de 75 °/o d'alcool.

La fraction 4 débarrassée de son précipité, reçoit 60 % d'éther : le précipité obtenu dans le mélange éthéro-alcoolique forme la 5e fraction, tandis que le liquide filtré donne la 6e.

La fraction 5 purifiée par précipitations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther se compose principalement de deuteroalbumine. Cette substance ne donne point de précipité avec la présure ; elle ne contient point ou seulement des traces de substance coagulogène qui au contraire abonde dans la fraction 6.

La fraction 6 est débarrassée d'alcool et d'éther, redissoute dans l'eau, puis précipitée par l'acide phosphotungstique. On traite alors précipité et liquide par l'hydrate de baryum en vue d'enlever l'acide phosphotungstique. On obtient donc 2 nouvelles fractions avec la fraction 6 :

1° Partie A précipitée par l'acide phosphotungstique ;

2° Partie B, non précipitée.

La partie A est composée d'albumoses précipitables par le sulfate d'ammonium à 100°, et d'amphopeptones non précipitables par ce réactif. La substance coagulogène ne se trouve pas dans la fraction des amphopeptones ; elle réside principalement dans la partie A composée d'albumoses, ainsi que dans la fraction B.

Les albumoses qu'on obtient de cette manière sont encore fractionnées par un mélange d'alcool et d'éther, en deux substances de composition différente. Les deux fractions d'albumoses fournissent des précipités abondants avec la présure. Les coaguloses obtenues montrent une différence dans leur composition et se comportent différemment avec les dissolvants. Ces deux albumoses et le produit B ont une composition différente et fournissent aussi des coaguloses différentes :

Composition de l'albumose 1 %		Composition de la coagulose correspondante %	Composition de l'albumose 1 %		Composition de la coagulose correspondante %
C	46,23	54,90	Az	14,41	14,54
H	6,89	7,00			

La coagulose obtenue est exempte de cendres.

De l'azote total de l'albumose, 33 % passent à l'état de coagulose.

La coagulose est insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau faiblement alcalinisée d'alcali caustique ou carbonaté, très soluble dans l'acide à 0,25-05 % HCl :

Composition de l'albumose 2 %		Coagulose correspondante %	Composition de l'albumose 2 %		Coagulose correspondante %
C	55,64	56,46	Az	12,5	12,41
H	7,32	7,57			

La coagulose est aussi dépourvue de cendres, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis faibles, difficilement soluble dans l'acide à 0,25-0,5 % HCl.

50 % de l'azote passent à l'état de coagulose.

Avec la substance B, on obtient une coagulose qui est également peu soluble dans l'acide à 0,25-0,5 % HCl, et soluble dans les alcalis faibles. Elle fournit comme les coaguloses précédentes toutes les réactions des matières albuminoïdes. Elle ne donne pas de cendres. Voici sa composition :

C	44,58
H	8,07
Az	12,31

La constitution des albumoses doit essentiellement différer de celle de la coagulose B qui provient d'une substance non précipitable par l'acide phosphotungstique et se compose donc d'acides amidés.

Nous avons donc formé les coaguloses d'une part avec des albumoses, d'autre part avec des acides amidés.

Pour voir si les coaguloses obtenues ont conservé la différenciation inhérente à leur provenance, Lawrow soumet ces substances à l'action de H^2SO^4 à 25 %.

La coagulose d'albumose s'hydrate en formant un produit qui précipite partiellement par l'acide phosphotungstique. Il entre donc dans cette coagulose des albumoses et des peptides.

La coagulose B par hydrolyse sulfurique ne produit point de substances précipitables par l'acide phosphotungstique. Elle conserve donc son caractère primitif et diffère par sa constitution.

Il résulte de ces études que tous les produits de peptonisation ne sont point aptes à produire des coaguloses. La substance coagulogène se retrouve dans certaines albumoses ainsi que dans les produits résultant d'hydrolyse très profonde de la matière albuminoïde. Elle est constituée par des corps ayant des compositions et des caractères très différents. La coagulose formée sinon semblable à la substance dont elle dérive, s'en rapproche tout au moins de très près.

L'étude plus approfondie des conditions de formation des coaguloses ne manquera pas de nous révéler toute une série de ces corps qui ont évidemment un grand intérêt au point de vue de l'alimentation azotée des végétaux et des animaux.

La coagulose joue un rôle important au point de vue de l'immobilisation de la substance azotée. Elle rétrograde les substances diffusibles à l'état non diffusible en vue de la formation de réserves.

Si la conception de Danilewsky sur la reconstitution de la molécule albuminoïde par la présure, au détriment des produits de dédoublement, ne se vérifie point, néanmoins ce savant n'a pas exagéré le rôle qu'il attribue à la présure. Les substances coagulogènes sont des matières nutritives de premier ordre. En se transformant en coaguloses, elles passent de l'état soluble à l'état insoluble. Le rôle de la présure est d'autant plus considérable que les réserves nutritives ainsi produites peuvent entrer en circulation sans intervention nouvelle de diastase, seulement par un léger changement de la réaction du milieu.

Influence de la réaction du milieu sur la formation de plastéines ou coaguloses.

La formation des coaguloses sous l'influence de la présure se trouve influencée considérablement par la réaction du milieu. D'après Sawlajow, la dose de 0,55 % HCl favorise beaucoup la réaction, et à la dose de 0,9 %. on observe déjà un retard considérable dans la marche du phénomène.

Il résulterait aussi d'un travail de O. Kuneu que l'influence du milieu sur la production de coagulose se manifeste différemment suivant la provenance de présures.

Le suc pancréatique contient une présure qui réagit sur les peptones en présence de 0,5 à 1 %. Elle reste inactive en milieu acide.

La question de l'influence du milieu se complique ici considérablement par le fait que la présure n'est pas le seul enzyme qui produise la coagulose.

Les pepsines, trypsines, papayotines possèdent la même propriété, et à l'heure actuelle il est encore impossible de distinguer les coaguloses provenant de l'un ou de l'autre de ces enzymes.

Il est probable que les conditions de milieu diffèrent surtout avec la nature des ferments qui entrent en jeu.

Lawrow et Wait ont étudié les conditions de milieu pour la présure de Hansen et la pepsine de Grübler qui coagulent activement le lait. Avec les deux enzymes ils arrivent aux mêmes résultats et notamment que la présence d'acide minéral libre est très nuisible à la production de coagulose.

La méthode employée par ces auteurs est la suivante :

On verse 10 centimètres cubes de solution de peptone à 15 % dans un tube gradué, on ajoute un demi-centimètre cube de solution de présure. La réaction a lieu à 40° C et on laisse en observation pendant 72 heures. D'après le volume du précipité formé on apprécie la marche de formation de coagulose :

Nº d'essai	Réaction de la peptone		Volume du précipité	Conditions du milieu
	Tournesol	Congo		
1	rouge	0	2,4	0
2	»	brun	5,6	trace HCl
3	»	brun-bleuâtre	4,6	0,1 % HCl
4	»	bleu	0	0,2 » »
5	»	»	0	0,5 » »
6	neutre	—	1,1	neutralisé CO^3Na^2
7	bleu	—	0	faible excès CO^3Na^2

Influence de la concentration sur la marche de formation de coaguloses.

Tandis que l'action des ferments protéolytiques s'exerce de préférence dans des solutions diluées d'albuminoïdes, pour la préparation de coaguloses la concentration des solutions joue un rôle essentiel.

La durée des essais était de 96 heures ; on a ajouté du thymol pour empêcher l'altération ; la température était de 38-40°.

La formation de coagulose se manifeste déjà dans la solution de peptone à 2 1/2 % et elle augmente considérablement avec la concentration pour arriver à un maximum à la concentration de 20 %.

L'influence de la concentration se trouve résumée dans le tableau suivant :

Nos	Teneur % en azote de la solution de peptone (milligr.)	Teneur en Az du liquide filtré séparé de la coagulose (milligr.)	Az précipité par cent Az du liquide %	Nos	Teneur % en azote de la solution de peptone (milligr.)	Teneur en Az du liquide filtré séparé de la coagulose (milligr.)	Az précipité par cent Az du liquide %
1	364	355	2,4	4	2 186	1 535	29,8
2	729	685	6,0	5	2 914	1 935	33,6
3	1 457	1 153	20,0				

Dans l'essai nº 5, nous voyons 33 % de tout l'azote transformé en coagulose.

Du reste, la quantité de coagulose formée peut dépasser de loin ce chiffe à condition de débarrasser le liquide de la coagulose formée et de faire suivre cette opération de nouvelle concentration. On obtient alors avec la présure un nouveau précipité. En répétant cette manipulation trois fois, on précipite plus de 50 % de l'azote à l'état de coagulose.

Antiprésure.

Présence dans le sang d'un principe annulant l'action de la présure. — Mode d'action de l'antiprésure. — Pseudo-antiprésure. — Production d'antiprésure par voie d'immunisation. — Anti-antiprésure.

On a constaté depuis longtemps que le sérum normal du cheval paralyse l'action de la présure.

Cette action a été attribuée à la réaction alcaline du sérum et c'est seulement dans ces derniers temps que le mécanisme de cette action a été étudié de plus près, Briot et Morgenroth ont simultanément et indépendamment l'un de l'autre établi l'existence dans le sérum d'un anticorps qui pouvait annuler l'action de la présure. Cette diastase a reçu le nom d'antiprésure. Pour l'isoler on sature le sérum normal de cheval avec du sulfate d'ammonium en poudre. On obtient un précipité qu'on lave avec une solution saturée de SO^4Am^2, puis on le dissout dans un volume d'eau distillée correspondant à la quantité de sérum employé. On élimine le SO^4Am^2 par dialyse. On obtient ainsi une solution d'antiprésure de même activité que le sérum employé. Le SO^4Am^2 et la dialyse sont sans effet sur cette substance.

L'antiprésure supporte une température de 58° C. A 60°, il y a altération qui augmente d'ailleurs avec la durée du temps. A 62° la destruction marche plus rapidement qu'à 60° ; après 3 heures d'action à cette température, l'antiprésure devient inactive.

L'alcool précipite l'antiprésure de ses solutions.

Le précipité obtenu s'altère très vite et ce mode de préparation d'antiprésure ne fournit point de résultats :

La non-coagulation du lait emprésuré, en présence d'antiprésure, doit être attribuée à la formation d'une combinaison entre présure et antiprésure.

Cette combinaison n'agit pas sur la caséine.

Cette manière de voir est confirmée par le fait qu'il existe une proportionnalité constante entre la quantité de présure et celle de sérum nécessaire pour sa neutralisation.

Cette proportionnalité est mise en évidence par l'essai suivant : On verse dans une série de tubes à réactif la même quantité de présure de force connue, et des quantités différentes de sérum. On laisse reposer quelque temps à la température ordinaire, puis on ajoute à chaque tube 10 centimètres cubes de lait et détermine d'après la méthode de Morgenroth le point de coagulation.

On répète le même essai avec des quantités différentes de présure :

Nos	Solution de présure à 1 °/0 (cent. cubes)	Sérum de cheval (cent. cubes)	Résultats (1)	Nos	Solution de présure à 1 °/0 (cent. cubes)	Sérum de cheval (cent. cubes)	Résultats (1)
1	0,5	0,8	0	6	0,05	0,07	0
2	0,5	0,75	0	7	0,05	0,065	0
3	0,5	0,7	0	8	0,05	0,06	0
4	0,5	0,65	0	9	0,05	0,055	+
5	0,5	0,6	+				

Pour neutraliser un demi-centimètre cube de solution de présure à 1 °/0 on a employé 0,6 c. c. de sérum ; pour neutraliser 0,05 de présure on emploie sensiblement dix fois moins de sérum.

L'existence de la proportionnalité constante entre l'unité de présure et la quantité de sérum se retrouve également quand on mélange des quantités diférentes de présure à une quantité determinée de sérum.

En ajoutant à la présure la quantité suffisante d'antiprésure pour la rendre inactive, on obtient un mélange neutre sans action sur la présure ni sur le lait. L'addition de présure fraîche provoque dans ce cas dans le lait ainsi traité le même phénomène que dans le lait normal.

L'effet produit par l'antiprésure sur la présure n'est pas instantané ; comme dans toutes les actions d'enzymes, le facteur temps est très important.

Le lait additionné de sérum coagule aussitôt qu'on ajoute la présure parce que l'action de la présure sur la caséine est plus rapide que celle de l'antiprésure sur la présure.

Pour mesurer la force antiprésurante du sérum il est nécessaire de mettre la présure pendant quelque temps en contact avec le sérum. Cette réaction a lieu à la température ordinaire et est complètement terminée après 1 heure.

Pour évaluer le pouvoir antiprésurant du sérum, Briot prend comme point de départ la quantité de présure au 1/10000, dont 1 centimètre cube de sérum peut annihiler l'effet.

La teneur du sérum en antiprésure diffère suivant l'espèce animale. De plus on constate des différences sensibles dans le sérum du même animal suivant l'âge :

Espèce animale	Quantité de présure neutralisée par une de serum	Espèce animale	Quantité de présure neutralisée par une de serum
Porc	de $^1/_{13}$ à $^1/_{20}$ cent. cube	Mouton	$^1/_{700}$ centimètre cube
Cheval	» $^1/_{19}$ à $^1/_{25}$ »	Bœuf et vache	de $^1/_{700}$ à $^1/_{500}$ cent. cube
Veau	» $^1/_{300}$ à $^1/_{500}$ »	Lapin adulte	$^1/_{1200}$ centimètre cube
Jeune lapin de 14 jours	$^1/_{300}$ centimètre cube	Chèvre	$^1/_{2000}$ centimètre cube
Poule	$^1/_{500}$ »		

(1) Le signe 0 signifie qu'il n'y a pas eu de coagulation ; le signe + indique qu'il y a eu coagulation.

La fabrication de l'alcool au moyen de substances cellulosifères

Par le **Dr Ing. Theo Kœrmer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1908**, XLVI, 2353.)

L'idée d'extraire de l'alcool du bois en soumettant celui-ci à une hydrolyse qui le transforme en sucre de raisin, puis à une fermentation, ainsi que les premières tentatives faites en vue de cette extraction sont plus anciennes qu'on ne le croît généralement. Déjà, en 1819, M. Braconnot publie un mémoire sur cette question (*Annales de Phgsique*, de Gilbert, LXIII, 348 et *Annales de Chimie*, XII, 172) dans lequel il montre qu'elle n'est pas nouvelle. Ce mémoire est intitulé : « De la transformation des substances ligneuses en gomme, en sucre et en un acide spécial au moyen de l'acide sulfurique, et de leur transformation en acide ulmique par la potasse. » Le 4 novembre 1819, ce travail fut présenté à l'Académie des Sciences de Paris par son auteur qui, à cette époque, était professeur à Nancy. Un an plus tard, il était reproduit dans le *Dingl. Journ.* (I, 312).

Braconnot explique en détail comment les anciens chimistes s'imaginaient que l'acide sulfurique n'agit sur les acides d'origine végétale que pour les carboniser. Les chimistes d'une époque plus récente : Berthollet, puis, plus tard, Fourcroy et Vauquelin se seraient ensuite efforcés d'étudier plus profondément cette action et seraient arrivés à des résultats différents, à savoir que, en traitant ces substances à froid par de l'acide sulfurique de densité 1,827 (à 91,5 %), on observe une forte élévation de température en même temps qu'un dégagement d'acide sulfureux. En diluant le liquide, en le filtrant et en le neutralisant par du carbonate de potasse, il s'en serait séparé une masse gommeuse qui, chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, aurait donné naissance à du sucre. Ce sucre se serait montré cristallisable et fermentescible.

Cette découverte fit sensation et fit naître les plus grandes espérances sur la possibilité de rendre le procédé industriel.

En 1820, apparaît un mémoire encore plus long sur cette question ; il est publié par Vogel qui opère d'une façon analogue à Braconnot, mais étend ses recherches au papier, au coton, à la paille, au liège et aux vieux manuscrits.

En 1854, Arnould excite de nouveau l'intérêt général pour ce procédé en publiant un mémoire dans le *Dingl. Journ.* (CXXXIV, 219). Il espère que par l'introduction de l'extraction de l'alcool du bois dans la pratique industrielle, on pourra rendre à une majeure partie des céréales leur destination primitive, celle de l'alimentation des populations. D'après les résultats qu'il a publiés, il aurait pu transformer 80 à 90 % de certains bois en des produits solubles en faisant agir 110 parties d'acide sulfurique concentré sur 100 parties de bois. En 1855, Melsens parle, dans le *Génie industriel*, de la possibilité d'abaisser la concentration de l'acide sulfurique à 3-5 % et applique principalement son procédé au traitement des résidus de fabrication. Il est le premier qui se soit servi de l'autoclave et ait fait usage d'une température élevée (jusqu'à 180°).

Invité à s'occuper de cette question par le *Polytechnische Verein* de Munich, Petten Kofer donne, en 1855, les résultats qu'il a trouvés dans le *Bayr. Kunst und Gewerbeblatt* (**1855**, 136). Il compare d'une façon détaillée les prix de revient des deux procédés : la distillation et l'hydrolyse du bois et conclut à l'infériorité de ce dernier. Tribouillet avait déjà essayé, en 1854, de maintes manières, de récupérer l'acide sulfurique concentré qui se trouve dans la solution provenant du bois transformé en sucre, alors qu'il utilisait les divers modes de décomposer les savons de chaux dans la fabrication de l'acide stéarique.

En 1855, fut construite à Paris, sous la direction du chimiste Pelouze, une usine dans laquelle on se proposait d'extraire de l'alcool de vin des fibres de bois. Cette usine ne paraît pas avoir existé longtemps, car, en 1859, on trouve la dernière allusion faite au procédé dans un mémoire de Pelouze (*Dingl. Journ.*, CL, 394) dans lequel d'ailleurs on ne trouve rien de bien nouveau.

Outre cette fabrique, il y aurait eu encore, d'après Warrentrapp (*Dingl. Journ.*, CLXXXI, 233) un autre essai d'application industrielle du procédé à Gand. Dans cette usine on pensait extraire de l'alcool en même temps que fabriquer de la pâte à papier, « en grandes quantités », des substances incrustantes du bois.

En 1867 apparaissent les essais de Payen sur la cellulose. Ils ont aussi en vue la préparation de la pâte à papier avec l'utilisation des sous-produits, c'est-à-dire des eaux de lessivage pour la fabrication de l'alcool renfermant la lignine. Le Dr J. Mattheus veut extraire de la dextrose fermentescible de la tourbe.

Le 2 décembre 1894, un brevet fut accordé en Allemagne (D. R. P. 92079) au chimiste Simonsen, de Christiania, pour un procédé de rapide transformation en sucre des substances renfermant de la cellulose, qui consistait à faire agir des acides à 0,4-0,8 % sous une pression de 7 atmosphères ou supérieure. La réaction doit être achevée en 10 à 30 minutes. Simonsen extrayait 60 grammes d'alcool de 1 kilogramme de bois, rendement extrêmement modeste si on le compare à ceux qu'avaient donnés les premières tentatives.

Au printemps de 1898, un plus long travail de l'inventeur précité vint à la connaissance du public allemand. Ce travail, qui avait été récompensé par une médaille d'or de l'Association polytechnique de Christiana, fut, en effet, connu par sa publication qu'en fit le présent journal (*Zeits. für angew. Chemie*, **1898**, XI, 195). Simonsen avait fait des essais en vue de déterminer l'influence de la pression, des proportions d'eau, de la durée d'inversion et des proportions d'acide sur l'inversion des substances renfermant de la cellulose. Il ctait parvenu à un rendement en sucre de 45 % en employant de la pâte à papier chimique (cellulose de bois au bisulfite). Toutefois, il considérait comme impossible l'obtention d'un rendement plus élevé, car en faisant agir une haute température, lors de l'inversion de la

cellulose, on provoque une destruction partielle du sucre précédemment formé. Malheureusement, il a déterminé les quantités de sucre avec la liqueur de Fehling, et il n'a essayé qu'une fois de faire la preuve que toute la quantité du sucre, déterminée au moyen de la liqueur de Fehling, était fermentescible. En employant la sciure de bois, il obtient le meilleur rendement en chauffant ensemble pendant un quart d'heure 100 grammes de sciure avec 500 centimètres cubes d'acide sulfurique à 0,5 % sous une pression de 9 atmosphères. Les essais de fermentation du sucre ainsi obtenu ne donnèrent de résultats positifs que dans quelques cas. Le rendement en alcool le plus élevé qu'il a obtenu a été de 6,6 c. c. (soit 5,1 gr.) d'alcool absolu pour 100 grammes de sciure de bois consommés.

Il arrive à cette conclusion que, contre toute attente, le bois se laisse plus facilement intervertir que la cellulose, et que les essais semblent confirmer l'opinion que le sucre formé provient de la cellulose du bois, car, avec de la sciure de bois, le rendement en sucre correspond à la teneur du bois en cellulose.

Le premier brevet pour un procédé de transformation du bois en sucre a été délivré le 15 février 1899, au Dr Alexander Classen, d'Aix-la-Chapelle (D. R. P. 118868). Il consiste à soumettre à la pression un mélange de sciure de bois et d'acide sulfurique à 57° Bé. La masse s'échauffe d'elle-même ; on la pulvérise et on la fait bouillir dans l'eau. Un nouveau brevet lui fut délivré (D. R. P. 118540) le 24 septembre 1899 pour un procédé permettant d'augmenter le rendement en sucre du bois, par une cuisson en présence d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, ou en présence seulement d'acide sulfureux avec oxydation subséquente de celui-ci en acide sulfurique. A ce procédé se rattachent trois autres brevets du 12 mai 1900 (D. R. P. 118542, 118543 et 118544). Dans le premier, il est dit que l'on doit chauffer la substance ligneuse en autoclave, avec de l'eau de chlore, et ensuite introduire de l'acide sulfureux en vue de son oxydation en acide sulfurique. Dans le deuxième, il est dit que l'augmentation de rendement en sucre est atteinte lorsque la matière première est chauffée en présence d'acide sulfureux et lorsque ensuite on introduit du chlore pour former l'acide sulfurique. Le troisième procédé consiste à chauffer d'abord la sciure avec de l'acide sulfureux et à provoquer son oxydation en acide sulfurique par une introduction d'air ou d'oxygène. L'introduction de l'acide sulfureux, du chlore, de l'air ou de l'oxygène, doit, d'après les trois brevets, avoir lieu à 120-125°. Classen obtient un autre brevet en date du 17 octobre 1900 (D. R. P. 121869), pour un procédé de traitement du bois par la vapeur d'anhydride sulfurique. A ce brevet est adjoint un certificat d'addition (123911, du 17 octobre 1900) relatif au chauffage subséquent à 125-135°.

Alors que Classen veut obtenir une augmentation de rendement par addition d'acide sulfureux, Gentzen et le Dr Roth (D. R. P. 147844, du 26 mai 1901) cherchent dans l'ozone l'agent provoquant cette augmentation. L'addition d'ozone doit avoir pour effet, d'une part, de transformer par oxydation la lignine en un produit fermentescible, d'autre part, de détruire par oxydation les substances qui empêchent la fermentation. D'après les données du brevet par l'action de l'ozone, on obtiendrait 34 kilogrammes de dextrose fermentescible par 100 kilogrammes de bois de sapin et même 40 kilogrammes par 100 kilogrammes de bois de pin. On emploie de l'acide sulfurique ou chlorhydrique à 3 ou 4 % et on exerce une pression qui peut aller jusqu'à 20 atmosphères. La durée de l'opération est comprise entre 10 et 30 minutes.

La question du traitement des déchets de bois, en vue d'en extraire de l'alcool, a été traitée par l'ing. dipl. Reiferscheidt, dans une réunion du *Bezirkverein*, de Sachsen-Anhalt, le 4 septembre 1904. L'auteur a cherché à vérifier par l'expérience les résultats obtenus par Simonsen ou signalés dans d'autres travaux, ceux de Classen, par exemple. Il est convaincu, contrairement à Payen et d'accord avec Simonsen, que l'alcool provient uniquement de la cellulose et que, dans la transformation du bois en sucre, la lignine exerce une action nocive plutôt que favorable. Il trouve que si on emploie les procédés Classen on doit de préférence prendre de l'acide sulfureux à 8,5-9,5 %, et que la durée d'action la plus avantageuse est celle d'une heure ; la meilleure température serait comprise entre 140 et 150° pour une pression de 4 à 5 atmosphères.

Le 8 juin 1905, un brevet fut délivré en Angleterre au commerçant Arno Börnen, de Vienne, pour un procédé de fabrication renfermant de la cellulose. On traite les matières premières à 30-40°, par des lessives d'alcalis caustiques à 5 %, ce qui a pour effet d'amener en solution les constituants que le brevet qualifie de « amyloïdes ». En cuisant la lessive filtrée, les composants amyloïdes doivent se transformer en sucre.

Si on jette maintenant un regard sur ce qui vient d'être dit on remarque que les nombres donnés pour les rendements obtenus en sucre et en alcool par les différents expérimentateurs s'écartent beaucoup les uns des autres. C'est dans les renseignements d'origine la plus ancienne qu'on trouve les plus grands rendements ; ainsi, en 1817, Braconnot aurait obtenu 23,3 gr. de sucre en partant de 20,4 gr. de toile de lin. Souvent les expérimentateurs se contentent de dire qu'ils ont obtenu de « grandes quantités » de sucre. Arnould, en 1854, obtient 110 grammes de sucre avec 100 grammes de bois. Plus tard arrivent à leur tour les rendements en alcool mais ceux-ci sont notablement plus faibles : ainsi Basset extrait 32 centimètres cubes d'alcool de 100 grammes de bois, Ludwig en trouve 36,6 gr. (environ 41 centimètres cubes). En 1867, Payen tire 21,3 gr. de sucre de 100 grammes de bois et enfin Simonsen, en 1898, 60 grammes d'alcool de 1 kilogramme de bois.

De ce qui précède, on peut voir combien on s'est préoccupé souvent de transformer la cellulose en sucre et aussi combien grandes sont les différences existant entre les différents résultats donnés. La seule concordance est celle des nombres de Simonsen et de Reiferscheidt qui, tous deux, ont extrait environ 6 grammes d'alcool de 100 grammes de bois, rendement qui a d'ailleurs été vérifié au cours des recherches faisant l'objet des explications qui suivent. La divergence des renseignements dans les mémoires et aussi surtout leur insuffisance rendent, on le conçoit, difficile de suivre ces essais en détail ainsi que la vérification des résultats qu'ils annoncent.

Les dispositions générales adoptées pour mes recherches sont les suivantes. La matière première

(sciure de bois, pâte à papier chimique de bois au bisulfite de Höschin à Heidenau et pâte de paille de Dietrich à Weifzenfels) a été, selon les essais, plus ou moins longtemps chauffée dans un autoclave de 2 litres en présence soit d'acide sulfurique concentré, soit d'acide sulfurique dilué ; des essais ont été faits sans d'autres avec addition de certaines substances. L'autoclave était en cuivre doublé de plomb ; il était séparé du courant de flammes servant à le chauffer par une chambre d'air, de sorte que la flamme des brûleurs Bunsen ne pouvait exercer aucune destruction directe sur les substances contenues dans l'autoclave. Souvent aussi, on a chauffé au bain-marie. Quand la cuisson était terminée, le liquide acide était séparé par filtration de la masse solide et les 500 premiers centimètres cubes étaient soumis au traitement ultérieur. Le filtrat était de couleur différente selon la nature de la matière première employée ; cette couleur variait du brun rouge foncé à l'orangé clair. Les filtrats donnés par les nœuds du bois sont brun rouge, ceux de la pâte chimique rouge et ceux de la pâte de paille d'un beau jaune rougeâtre. La solution acide, abandonnée au repos, laisse déposer des résidus au bout de peu de temps. En traitant par les alcalis les solutions deviennent plus foncées, et celles qui proviennent de la sciure de bois foncent plus que celles que donne la pâte chimique, celles-ci étant elles-mêmes plus foncées que les solutions données par la pâte de paille. Pour les premiers essais on a déterminé la teneur en sucre par la liqueur de Fehling en pesant l'oxydule de cuivre oxydé à l'état d'oxyde. Mais on reconnut bientôt que l'alcool calculé d'après cette teneur en sucre n'était pas égal dans tous les cas à celui qu'on obtenait par fermentation ainsi que l'admet Simonsen (*Zeits. für angew. Chemie*, **1898**, XI, 225). Deux essais conduits de cette façon, qui étaient dans le rapport de 21,6 à 20, ne donnèrent, en effet, qu'une différence de 8 % alors qu'on doit compter sur une perte de 10 à 20 % dans le procédé par distillation.

J'ai trouvé des nombres assez concordants pour les essais suivants (en tout cas dans les limites des pertes admises en distillerie) :

Sciure de bois intervertie avec de l'acide sulfurique à 0,5 % (nº 1) :

Alcool calculé d'après la teneur en sucre réducteur............	5,21 gr.
Alcool obtenu directement par fermentation....................	5,21 »

Sciure de bois intervertie avec de l'acide sulfurique à 0,5 % après traitement préalable à la vapeur d'eau (nº 3) :

Alcool calculé d'après la teneur en sucre réducteur............	7,39 gr.
Alcool obtenu directement par fermentation	6,83 »

Pâte chimique intervertie avec de l'acide sulfurique à 0,5 % avec addition d'eau oxygénée à 2 % (nº 14) :

Alcool calculé d'après la teneur en sucre réducteur	16,08 gr,
Alcool obtenu directement par fermentation....................	14,64 »

Pâte de paille intervertie avec de l'acide sulfurique à 0,5 % avec addition d'eau oxygénée à 2 % (nº 15) :

Alcool calculé d'après la teneur en sucre réducteur	8,51 gr.
Alcool obtenu directement par fermentation....................	8,36 »

A l'inverse des déterminations qui précèdent, les différences ont été notables dans les cas suivants :

(Nº 2). Par addition d'acide sulfureux aux dispositions adoptées pour l'essai nº 1, on a calculé d'après la teneur de sucre les quantités d'alcool suivantes :

2,43 gr. au lieu de 1,74 gr. (nº 2) obtenu par fermentation.

9,56 gr. au lieu de 5,52 gr. (nº 6) obtenus par fermentation.

L'essai 8 sur la pâte chimique a été conduit simplement en la faisant cuire à 8 atmosphères avec de l'acide sulfurique à 0,5 % ; il a fourni un liquide dont le rendement en alcool évalué au moyen de la liqueur de Fehling aurait été 10,94 gr. mais qui, directement, par fermentation, n'a donné que 8,43 gr. De même, je n'ai obtenu par inversion de la pâte de paille avec l'acide sulfurique à 0,5 % que 5,4 gr. directement par fermentation au lieu de 8,52 gr. calculés d'après la teneur en sucre réducteur.

Ces erreurs reposent sur ce qu'il y a d'autres substances réductrices que les sucres et qu'elles ne sont pas fermentescibles. Ainsi, on a pu une fois, dans l'essai nº 11, reconnaître la présence de fortes quantités d'une aldéhyde au moyen d'une solution sulfureuse de fuchsine qui, de plus, ont donné avec l'huile de sésame la coloration rouge du furfurol. Dans cet essai, on avait trouvé par le calcul que la quantité d'alcool d'après la teneur en sucre déterminée au moyen de la liqueur de Fehling était de 7,66 gr. et cependant la fermentation n'en fournit que 2,12 gr. Simonsen aurait aussi perçu l'odeur du furfurol (*Zeits. für angew. Chemie*, **1895**, VIII, 196).

Pour les raisons qui précèdent, on a donc déterminé la teneur en alcool directement par fermentation et en opérant de la façon suivante : Un volume déterminé du filtrat a été neutralisé avec du carbonate de chaux ; on a séparé le précipité par filtration, on a ajouté quelques gouttes d'acide phosphorique et on a soumis à la fermentation avec de la levure pendant deux et même trois jours à une température de 25-30°. Le liquide fermenté a été séparé de la levure et soumis à la distillation après avoir été additionné d'un peu de tanin. Lorsque le tiers du volume avait distillé, on suspendait la distillation, on additionnait le distillat d'un peu de carbonate de chaux pour neutraliser les petites quantités d'acide acétique qui auraient pu se former et on le soumettait encore une fois, et quelquefois plusieurs, selon les besoins, à la distillation. La densité du liquide contenant l'alcool ainsi obtenu a toujours été déterminée au moyen d'un picnomètre en opérant à la même température.

I.— Essais comparatifs de transformation de la sciure de bois, de la pâte chimique et de la pâte de paille en sucre au moyen d'acide sulfurique dilué.

La question de savoir si dans l'hydrolyse du bois le sucre qui se forme provient uniquement de la cellulose ou s'il provient aussi des substances contenant de la lignine a été fort discutée. Payen, en 1867, admettait que le sucre provenait de la lignine et que la cellulose n'était pas attaquée : en attaquant le bois par l'acide chlorhydrique il voulait obtenir de la cellulose pure pour la fabrication du papier et en même temps il pensait aussi faire du sucre avec les substances incrustantes. Il est prouvé aujourd'hui que la cellulose pure est hydrolysée par l'acide sulfurique mais la question reste entière de savoir si la lignine peut être transformée en sucre. Il ne paraît pas, d'après les recherches de Lindsey, que la lignine ait quelque relation avec l'hexose, car il ne paraît pas avoir pu tirer de la lévuline des lessives, résidus du traitement des bois par le procédé bisulfite ; cependant la lévuline prend facilement naissance à partir des hydrates de carbone. On pourrait tout aussi bien considérer la lignine comme n'étant pas un hydrate de carbone, puisque son inversion n'a pas lieu. Les essais de Simonsen amènent à la conviction que le sucre produit par inversion provient seulement de la cellulose, car on a pu extraire 20 % de sucre avec le bois et 45 % avec la cellulose. Or, étant donné que le bois renferme 50 % de cellulose, le sucre qu'on extrait de ce bois correspond à peu près comme on le voit à sa teneur en cellulose. Comme les analyses de Simonsen ont été faites avec la liqueur de Fehling et que son emploi, comme nous l'avons vu, n'est pas exempt d'objections, nous avons fait plusieurs expériences comparatives avec de la sciure de bois, de la pâte chimique et de la pâte de paille en opérant dans les mêmes conditions : 40 grammes de chaque matière additionnés de 500 centimètres cubes d'acide sulfurique à 0,5 % ont été chauffés pendant deux heures à 6-8 atmosphères et ont été traités ensuite comme il a été expliqué précédemment. Les rendements en alcool ont été les suivants :

	Sciure de bois	Pâte de bois (chimique)	Pâte de paille
	5,21 %	13,69 %	9,56 %
	6,83 »	11,97 »	9,56 »
Moyenne.......	6,02 »	12,83 »	9,56 »

Le meilleur rendement a été obtenu avec la pâte chimique, il est de 12,83 gr. d'alcool en moyenne pour 100 grammes de matière première sèche. Il est le double à peu près du nombre donné par la sciure de bois Si on admet que le bois renferme 50 % de cellulose, l'alcool obtenu avec la sciure correspond assez exactement à la quantité de cellulose contenue dans le bois. Les essais confirment les résultats donnés par Simonsen et justifient l'opinion que le sucre provient uniquement de la cellulose et que la lignine n'est pas transformable en sucre.

Pour pouvoir approfondir la question plus exactement sur ce dernier point, on a fait des dosages de cellulose dans le bois et dans la pâte chimique en se servant de la méthode de Frémy et Terreil (*Z. anal. Chemie*, VII, 282). L'attaque a lieu ici en faisant agir l'eau de chlore pendant 36 heures. Après quoi, le résidu est traité à l'ébullition par la potasse qui doit dissoudre facilement toutes les substances non cellulosiques. On termine par un lavage avec de l'acide dilué et on sèche à 136°. On pèse dans une capsule de platine, on incinère et on pèse à nouveau ; la différence de poids correspond à la cellulose.

Par cette méthode, on a trouvé 0,4387 gr. de cellulose dans 0,8804 gr. de bois sec, et aussi 0,4224 gr. de 0,8749 gr. de bois, ce qui correspond à 49,83 et à 48,28 %. Les nombres obtenus en opérant sur la pâte à papier chimique concordent encore moins bien. 0,9386 gr. et 0,9617 gr. de pâte chimique ont donné 0,7845 gr. de cellulose, c'est-à-dire 83,598 et 79,693 %.

La teneur de la pâte de paille en cellulose a été déterminée d'après le procédé Henneberg et Wender (Elsner, *Praxis des Chemikers. bei des Untersuchung von Nahrungsmitteln*, 44). La méthode est souvent employée en chimie des denrées alimentaires pour le dosage de la « cellulose brute » ; elle ne convient cependant pas au bois, car il ne nous a pas paru pouvoir être obtenu à un état de finesse suffisant pour faire l'essai. La pâte de paille a été cuite jusqu'à donner une fine bouillie ; les résultats ont été les suivants :

Substance employée	2,6396 gr.		3,3728 gr.
Différence entre le poids de cellulose déterminé à 105° et le résidu de son incinération	1,8241 »		2,3167 »
Soit....................................	69,18 %	et	68,69 %

Si on compare aux rendements les nombres trouvés pour la cellulose on trouve les résultats suivants :

	Teneur centésimale en cellulose	Rendement en alcool
Bois....................................	49,05	6,02 (6,02)
Pâte à papier chimique	81,64	12,83 (10,02)
Pâte à paille	68,90	9,56 (8,46)

Les nombres correspondants sont à peu près en proportion. Pour la pâte à papier chimique et la pâte de paille on peut compter sur les rendements calculés d'après la teneur en cellulose et sur le rendement du bois en alcool. (Les chiffres sont donnés entre parenthèses.) La concordance est des plus mauvaises. La raison pour laquelle les rendements sont réellement plus élevés doit être attribuée à ce qu'elle donne des résultats trop faibles.

II. — Essais en vue de rechercher l'influence de l'acide sulfureux dans la transformation du bois en sucre.

On admet généralement que l'acide sulfureux exerce une action favorable sur le rendement en sucre dans la transformation du bois en sucre. Le premier renseignement relatif à cette action se trouve dans un brevet américain (n° 654518) (*Chemiker-Zeitung*, XXIV, 693, **1900**). En ce qui concerne cette action, on trouve dans la littérature technique deux manières de voir.

1° On emploie l'acide sulfureux comme s'il était l'acide nécessaire à l'inversion (*Allgem. Chemiker-Zeitung*, V, 646 et Classen D. R. P. 130 980);

2° On emploie l'acide sulfureux dans un traitement préalable en vue d'obtenir une attaque plus facile de la matière première et ensuite, par son oxydation en acide sulfurique par l'air, l'oxygène ou le chlore, de se procurer l'acide nécessaire à l'inversion. Sur cette manière de voir sont basés les brevets Classen (D. R. P. 118540, 118543, 118544).

Nous avons d'abord soumis 40 grammes de sciure de bois à un traitement préalable avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux à 2 % pendant deux heures, sous une pression de 6 à 7 atmosphères, puis nous avons fait cuire à la même pression après avoir ajouté de l'acide sulfurique à 0,5 %. Le traitement ultérieur a été celui que nous avons indiqué précédemment et il a donné pour deux essais, par 100 grammes de sciure de bois sèche, 4,16 gr. et 5,52 gr. d'alcool. Il résulte de ceci qu'un traitement préalable n'a pas pour effet d'augmenter, mais bien de diminuer le rendement en alcool, car sans l'addition d'acide sulfureux on a obtenu 6,02 gr. d'alcool.

III. — Essais en vue de rechercher l'influence des oxydants dans la transformation du bois en sucre.

L'hydrocellulose pour laquelle nous admettrons la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ (*C.* LXXV, I, 933) peut être considérée comme provenant de deux molécules de cellulose à formule la plus simple auxquelles s'est fixée une molécule d'eau :

$$2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11}$$

Cellulose. Hydrocellulose.

La teneur en carbone varie de 44,44 à 42,11 %, celle de l'oxygène de 49,39 à 51,46 % et celle de l'hydrogène de 6,17 à 6,34 %.

Il vient tout d'abord à l'idée que l'hydrocellulose doit être beaucoup plus facile à transformer en sucre que la cellulose elle-même, puisqu'elle diffère de la formule du sucre d'une molécule d'eau en moins que n'en diffère la molécule de cellulose. L'hydrocellulose a été préparée en suivant les prescriptions d'Ulzer (Fischer-Wagner, *Jahesber. der Chemischen Technologie*, **1905**, II, 192).

40 grammes de cette hydrocellulose ont été traités par 500 centimètres cubes d'acide sulfurique à 5 % pendant environ trois heures à 153-160°5. Le traitement ultérieur a été celui qui a été indiqué précédemment : 100 grammes d'hydrocellulose desséchée ont fourni 17,95 gr. d'alcool.

Ce rendement est le plus élevé de tous ceux que j'ai obtenus.

Comme valeurs moyennes des rendements nous avons trouvé :

Bois	6,02 %	d'alcool	
Pâte de paille	9,56	»	»
Pâte à papier (de bois) chimique	12,83	»	»
Hydrocellulose	17,95	»	»

Nous avons donc voulu essayer, au moyen d'additions de corps oxydants, d'obtenir des substances analogues à l'hydrocellulose en partant de nos matières premières, de façon à tâcher d'obtenir des rendements aussi élevés que celui fourni par l'hydrocellulose pure. L'addition de ces oxydants a eu pour effet de diminuer le rendement en alcool. Ainsi, par exemple, il a diminué jusqu'à 11,12 % par l'addition d'eau oxygénée à 2 % et même jusqu'à 3,95 par addition d'acide chromique.

A. — Effets d'une addition d'eau oxygénée dans le traitement des substances cellulosifères par l'acide sulfurique a 0,5 %

On a fait trois essais, de chacun 40 grammes, sur de la sciure de bois, de la pâte de bois chimique et de la pâte de paille. Ces 40 grammes ont été traités par 500 centimètres cubes d'eau oxygénée à 2 % et 2,5 grammes d'acide sulfurique concentré (de sorte qu'on opérait dans une solution acide à 0,5 %) pendant trois heures sous une pression de 7,4-9 atmosphères, à 163-166°.

Après ouverture de l'autoclave, on a fait cuire encore pendant quelques minutes et ensuite on a opéré comme il a été dit précédemment. On a obtenu ainsi les rendements suivants :

	Inversion sans addition	Avec addition d'eau oxygénée à 2 %
Bois	6,02	9,05 et 10,76
Pâte chimique	12,38	14,64
Pâte de paille	9,56	10,26

L'augmentation de rendement provoquée par l'addition d'eau oxygénée est la plus forte dans le cas du bois, la plus faible dans le cas de la pâte de paille.

B. — Essais faits en employant le bichromate de potasse comme agent d'oxydation

Comme il fallait prendre les mêmes proportions d'oxygène actif que dans l'emploi de l'eau oxygénée, on a conduit chaque essai en ajoutant 28,8 gr. de bichromate de potasse et 38,4 gr. d'acide sulfurique (500 centimètres cubes d'eau oxygénée à 2 % contiennent 10 grammes d'eau oxygénée H^2O^2, soit 4,7 gr. d'oxygène actif ; le mélange précité fournit cette même quantité d'oxygène).

L'action nocive des composés du chrome sur la levure a été éliminée en précipitant par la chaux avant de soumettre à la fermentation.

40 grammes soit de sciure de bois, de pâte chimique ou de pâte de paille et en opérant dans les mêmes conditions dans les trois cas, furent chauffés pendant 3 heures et soumis à une pression de 7,4-8,7 atmosphères. Après ouverture de l'autoclave, la solution obtenue, qui était d'un vert clair, a été traitée comme il a été dit précédemment.

Les résultats obtenus après inversion ont été les suivants :

	Sans addition	Avec addition de bichromate de potasse et d'acide sulfurique
Bois	6,02	3,23
Pâte chimique	12,38	2,34
Pâte de paille	9,56	3,23

On voit que l'effet d'une addition de bichromate de potasse est de diminuer notablement le rendement en alcool.

C. — Essais faits en employant le persulfate de potasse comme agent d'oxydation

Le persulfate de potasse se décompose suivant la réaction :

$$K^2S^2O^8 = K^2SO^4 + SO^2 + O^2$$

270 grammes de persulfate de potasse donnent 32 grammes d'oxygène actif. Il fallait donc pour faire agir la même quantité d'oxygène que dans les essais avec l'eau oxygénée et le bichromate de potasse employer 40,7 gr. de persulfate de potasse.

Trois essais ont été faits parallèlement avec la sciure de bois, la pâte chimique et la pâte de paille. Ils ont été de chacun 40 grammes de matière première. Voici les rendements trouvés :

	Sans addition	Avec addition de persulfate de potasse
Bois	6,02	4,22
Pâte chimique	12,38	7,32
Pâte de paille	9,56	2,57

On voit que l'addition de persulfate de potasse abaisse aussi notablement le rendement en alcool.

D. — Essais faits en employant l'ozone comme agent d'oxydation

*L'emploi de l'ozone comme agent d'oxydation pour élever le rendement en sucre dans la transforma*tion en sucre de la sciure de bois a été conseillé par le Dr Roth et par R. Gentzen (brevet allemand, 147-844 *a*). Dans la teneur du brevet il est exprimé que l'ozone a pour effet d'oxyder la lignine et de la transformer en sucre et en même temps d'éliminer par oxydation les substances qui entravent la fermentation. Il convient d'y remarquer cette opinion que les matières incrustantes sont d'une constitution voisine de celle des hydrates de carbone alors que J. B. Lindsey (*Thèse inaugurale*, Göttingen, **1891**) dit expressément que, en traitant les lessives résiduelles provenant du traitement du bois par le procédé au bisulfite, lessives riches en lignine, il n'a pu obtenir que de très faibles quantités d'acide lévulique, et que d'après les recherches de Wehner (*Lieb. Ann.*, CCXLIII, 333) la formation de l'acide lévulique est une preuve indubitable de la présence des hydrates de carbone. Suivant les indications contenues dans le brevet nous avons fait agir l'ozone sous une pression de 3-4 atmosphères pendant 10-30 minutes sur la matière première et ensuite nous avons cuit avec de l'acide sulfurique à 3 %. Les données sur la concentration de l'ozone manquent complètement : de même, les données sur la façon de conduire l'opération sont insuffisantes. On trouve seulement quelques renseignements sur le rendement. Ainsi 100 kilogrammes de bois de sapin doivent donner 34 kilogrammes de dextrose fermentescible ; pour une teneur en cellulose de 50 %, cela correspond à un rendement de 61,2 % ! les rendements indiqués pour la paille et le bois de pin sont encore plus élevés !

Nous avons d'abord fait deux essais avec une teneur quelconque d'ozone, l'ozone agissant pendant 25 à 30 minutes. Le premier a été fait à chaud, le deuxième à froid. L'introduction de l'ozone a été faite sous la pression ordinaire, car je ne disposais pas d'un appareil permettant de surmonter une pression de 2-4 atmosphères. Dans le premier cas, le rendement en alcool a été de 1,5 gr. pour 100 grammes de sciure de bois sèche ; dans le deuxième essai, il a été de 4,1 gr.; dans les deux cas, il a été plus faible que si on avait fait agir simplement l'acide sulfurique.

L'essai suivant a été fait dans des conditions se rapprochant plus de celles indiquées dans le brevet. 40 grammes de sciure de bois contenant 15 % d'eau ont été soumis pendant 20 minutes à un courant d'ozone à 2 %, puis chauffés pendant une heure à 4-5 atmosphères dans l'acide sulfurique à 3 %. 200 centimètres cubes du filtrat ramené à 600 centimètres cubes ont donné par fermentation 105 centimètres cubes d'un distillat alcoolifère dont la densité était 0,99903, d'où on conclut que 100 grammes de bois sec fournissent 4,72 gr. d'alcool.

Deux essais ont été conduits avec de l'ozone à 6 % agissant 2 heures un quart. La sciure de bois a été mouillée avec une quantité d'eau égale à trois fois la sienne, puis placée dans un tube en V de façon à ce qu'on pût y faire passer le courant d'ozone.

Deux autres essais ont été conduits avec de l'ozone à 0,7 % agissant pendant 10 à 30 minutes ; un

autre avec de l'ozone à 1,8 % agissant pendant une heure. Les résultats trouvés sont donnés ci-dessous.

Malheureusement, pour la préparation de l'ozone nous n'avons trouvé, malgré de nombreuses modifications apportées qu'un appareil qui laissait fort à désirer (appareil de Berthelot) : ainsi il nous a été impossible d'obtenir la régularité du courant et, par suite, de déterminer exactement les quantités d'ozone. Cependant, en comparant les résultats trouvés, on peut voir aisément que le rendement en sucre diminue quand la quantité d'ozone augmente.

Voici ces résultats :

Numéros	Durée d'action de l'ozone (en minutes)	Oxygène employé (en litres)	Proportion centésimale d'ozone	Quantités d'ozone (centimètres cubes)	Alcool extrait de 100 grammes de bois
51	10	2	0,7	14	6,61
45	20	4	2,0	80	4,7
53	30	7	0,7	49	5,78
55	60	13	1,8	234	0,6
47	135	35	5,5	1 925	0,35

Ces nombres permettent de constater que le rendement en alcool décroît proportionnellement à la quantité d'ozone. Une fraction de l'ozone est détruite par la chaleur de par la façon même dont son introduction est faite. Néanmoins l'influence défavorable de l'ozone est très nette. Après 10 minutes (51) de cuisson, avec de l'ozone à 0,7 % et à 50° il était encore impossible de déceler une action nocive. Mais le rendement s'abaisse tout de suite d'une quantité importante si on fait agir le courant d'ozone à 0,7 % pendant 30 minutes. En employant le plus fort courant d'ozone, à 2 %, on observe déjà une très notable diminution de rendement après 20 minutes ; la quantité d'ozone agissante s'est alors élevée à 80 centimètres cubes. A mesure que s'élève la quantité d'ozone, le rendement en alcool s'abaisse et cela jusqu'à la valeur de 0,35 gr. pour 100 grammes de bois. Pour bien vérifier comment l'action de l'ozone agit sur la pâte chimique l'essai suivant a été fait.

40 grammes de pâte chimique à 9,5 % d'eau ont été mouillés de 150 centimètres cubes d'eau puis pendant une heure soumis à un courant d'ozone à 1,81 % ; la température, donnée par un bain-marie, était de 39°. Ensuite, la pâte fut cuite pendant une heure à 155-160° et additionnée de 300 centimètres cubes d'acide sulfurique à 3 %. La fermentation a fourni si peu d'alcool qu'on n'en a pu compter que 1,42 gr. par 100 grammes de pâte chimique sèche.

L'ozone a donc aussi une action nocive dans le cas de la pâte à papier (pâte de bois chimique au bisulfite).

Vue d'ensemble des résultats obtenus

Le rendement en alcool trouvé et indiqué par Simonsen, à savoir 6 grammes d'alcool par 100 grammes de bois sec, a été vérifié deux fois au cours de nos essais comparatifs sur la transformation en sucre des matières premières renfermant de la cellulose : le bois, la pâte de paille, la pâte chimique (pâte de bois au bisulfite). Le rendement en alcool le plus élevé qui a été trouvé correspondait à la pâte chimique, produit qui contenait la plus forte proportion de cellulose ; il a été en moyenne de 12,83 gr. d'alcool pour 100 grammes de matière première. C'est le double de la quantité d'alcool qu'on peut obtenir en opérant sur le même poids de bois. Comme le bois renferme à peu près 50 % de cellulose on peut en conclure indubitablement que le sucre qui se forme provient de la cellulose et non pas de la lignine, comme Payen l'admettait et comme on l'admet souvent encore aujourd'hui.

L'addition de l'acide sulfureux a exercé une action défavorable à la transformation en sucre, contrairement aux résultats annoncés dans les brevets de Classen d'Aix-la-Chapelle. Dans aucun essai, nous n'avons obtenu des résultats qui ne laissent pas à désirer.

L'adjonction d'agents d'oxydation, en opérant par ailleurs dans les mêmes conditions, a eu pour effet de diminuer le rendement en sucre dans la plupart des cas ; c'est seulement dans le cas où on a employé l'eau oxygénée qu'on a pu obtenir un rendement plus élevé : avec le bois l'augmentation en alcool a été de 50 % supérieure à ce qu'on aurait trouvé si on n'avait pas employé cette eau oxygénée. Ces résultats permettent de conclure que les agents d'oxydation peu énergiques transforment la cellulose en un composé plus facilement transformable en sucre que la cellulose. Comme c'est avec l'hydrocellulose qu'on a obtenu le plus fort rendement en alcool, soit 17,95 %, on peut en conclure que l'action de l'eau oxygénée est de transformer la cellulose en hydrocellulose et que c'est à celle-ci que doit être attribuée la plus grande quantité du sucre formé. Les autres agents d'oxydation comme le bichromate de potasse, le persulfate de potasse et l'ozone sont trop énergiques ; ils oxydent trop la cellulose ; ils la transforment en des substances pour lesquelles le stade de transformation en hydrocellulose a été dépassé.

L'addition d'ozone, protégée par le brevet du Dr Roth et de Gentzen a donné un résultat complètement opposé à celui que ce procédé a la prétention d'obtenir car l'addition d'ozone a pour effet de diminuer la quantité de sucre fermentescible. La diminution du rendement est sensiblement proportionnelle à l'augmentation de la quantité d'ozone employée.

D'une façon générale, on peut dire que le rendement en alcool que donne le bois par hydrolyse est tout à fait minime quand on pense que théoriquement de 100 grammes de cellulose on ne peut tirer que 56,91 gr. d'alcool. D'ailleurs, dans les conditions les plus favorables, en recourant simplement à l'hydrolise on n'a pas obtenu plus de 25 % de la quantité d'alcool calculée. On est donc conduit à admettre que dans le complexe cellulosifère $(C^6H^{10}O^5)^x$ il n'y a qu'une partie qui puisse se séparer de la molécule et qui, par fermentation, puisse se transformer en sucre.

Actions catalytiques produites par les enzymes

Par **M. S.-F. Acrée.**

(*Journal of the American chemical Society*, XXX, 1755, **1908**).

Les recherches de Hudson, publiées dans deux mémoires récents, intitulés : *Inversion du sucre de canne par l'invertase* (1), s'harmonisent complètement avec la théorie de Bredig, Kastle, Acree, Euler et d'autres (2). Cette théorie consiste à admettre, que l'addition d'une enzyme à un milieu où se passe une réaction, amène une action catalytique, l'enzyme se combinant à un constituant (le susbtratum) de ce milieu, et forme un composé nouveau, qui donne les mêmes produits finaux plus ou moins rapidement que le substratum ne le fait.

L'auteur et Hinkins ont obtenu des résultats quelque peu semblable à ceux de Hudson, dans l'étude de l'action des enzymes sur le glucose triacétylé, les résultats sont, en gros, d'accord avec ceux d'Hudson. Mais le travail de Hudson est de la plus grande importance, parce que faisant la première étude profonde et complète du mécanisme de la réaction, la multirotation du glucose et du fructose formés par l'inversion, il nous donne une évidence de plus, de ce qui sera probablement reconnu finalement comme conception correcte de l'action des enzymes, c'est-à-dire la théorie chimique vraie de la catalyse par les enzymes, contre la théorie de l'énergie vitale : cette théorie admet que l'enzyme a emmagasiné une énergie vitale qu'elle cède au milieu réagissant, et qui après transformation cause une accélération de la réaction comme le fait la lumière, la chaleur, etc.

Cette théorie de la catalyse par suite de la formation de composés intermédiaires réagissant, entre les enzymes et le substratum de l'éther, du sucre, etc., est bien en harmonie avec les faits, et rend bien clair le mystère des phénomènes catalytiques. Beaucoup croient que les enzymes ont les mêmes groupes amidés — COAzH —, que contiennent les protéides, s'il en est ainsi, les enzymes doivent avoir à la fois les propriétés acides et basiques, c'est-à-dire doivent être des composés amphotères. Les groupes hydroxyl et carboxyl des sucres et des éthers, ont des propriétés basiques et acides, comme le montrent les travaux de Baeyer et Villiger (3), Collie et Tickle, Walker, Rosenheim, Euler et les autres. Si c'est le cas, toutes les conditions, pour la formation de semblables composés doubles entre le sucre ou l'éther et l'enzyme sont là. Ces bases faibles et ces acides forment des sels, comme on l'a prouvé maintes fois. D'autre part, il se peut que l'enzyme se combine avec le sucre, parce qu'un groupe carboxyl ou autre actif prend un hydroxyl du sucre et forme un acétal, qui s'invertit facilement. Quelle que soit la nature des *molécules actives*, il est facile de relier les faits à la théorie, en supposant simplement que la loi d'action de masse est applicable à l'hydrolyse et l'ionisation du sel, ou à la formation des molécules actives.

Si le sucre et l'enzyme de concentration C_s et C_e réagissent respectivement comme base et acide faible et forment une trace de sel, dont la concentration de la portion non dissociée est $C_{sel\ n.\ d.}$, l'équation suivante rend approximativement compte de ce qui a eu lieu, comme cela a été déjà établi (4).

$$(1) \qquad C_s + C_e = (KC_{s.\ cation} \times C_{e.\ anion} \times C_H \times C_{OH}) = K'C_{sel\ n.\ d.}$$

Si l'équilibre est instantané, comme c'est la règle pour la neutralisation d'une base par un acide, et que le sel non dissocié est la substance invertie lentement suivant l'équation (2) :

$$(2) \qquad C_{sel\ n.\ d.} + H^2O \longrightarrow \text{enzyme} + \text{glucose} + \text{fructose}$$

alors la réaction suit l'équation (3) :

$$(3) \qquad \frac{dx}{dt} = K_{transf.}\, K_{sel\ n.\ d.} \times C_{H^2O} = K'_{transf.}\, C_s \times C_e \times C_{H^2O}$$

qui rend compte des faits expérimentalement. D'autre part, si $C_{sel\ n.\ d.}$ est formée lentement et se décompose très vite, l'équation (3) est applicable, que l'équation (1) soit reversible ou non (5). Le même raisonnement s'applique à l'hypothèse de l'inversion d'une sorte quelconque de composé double, formé par une molécule, chacune de sucre de canne et d'enzyme suivant les réactions ci-dessus. Si *n* molécules d'enzyme et *m* molécules de sucre de canne, forment une trace de composé intermédiaire suivant les équations que nous venons d'indiquer, alors la vitesse de réaction sera proportionnelle aux puissances *m* et *n* respectivement, des concentrations de l'enzyme et du sucre de canne (6). Il est évident que, d'après ces équations que l'invertase très faiblement acide de Hudson l'est bien moins que les acides et que le cation du sucre $C^{12}H^{22}O^{10}H$, qui est la vraie substance hydrolysée, quand le sucre de canne est inverté par les acides, n'entre pas probablement beaucoup en jeu dans la réaction. Le fait que l'invertase semble avoir un maximum d'activité en solutions faiblement acides, rend possible, que

(1) Acrée et Hinkins. — *Am. Chem. J.*, XXVIII, 370 ; *Dental Cosmos*, juin **1901**. — Acrée et Johnson, *Am. Chem. J.*, XXVII, 410 ; XXXVIII, 258. — Acrée et Nidlenger. *Ibid.*, XXXVIII, 489. — Acree, Johnson et Niedlinger, *Ibid.*, XXXVIII, 746 ; XXXIX, 544. — Acrée, *Ibid.*, XXXIX, 300.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, XXX, 1160.

(3) Voir Acrée. — *Am. Chem. J.*, XXXVIII, 358, etc.

(4) *Am. Chem. J.*, XXXVII, 71, 410 ; XXXVIII, 258, et seq., B. LXI, 13.

(5) Acrée et Shadlinger. — *Am. Chem. J.*, XXXIX, 237-248. — Weysheider, *Z. physik. Chem.*, XXXVI, 543 ; *Z. Elecktrochem.*, XVII, 133.

(6) Acrée et Johnson. — *Am. Chem J.*, XXXVIII, 349 et seq. — Acrée, *Ibid.*, XXXIX, 307, note.

le sucre et l'enzyme entrent en ligne de compte en ce qui concerne les composés intermédiaires formés par l'acide. Quand l'enzyme, le substratum de l'enzyme, sont présents dans une seconde phase, les équations sont plus compliquées, et on peut rendre compte du fait, que les autres chercheurs ont trouvé que les réactions des enzymes ne suivent pas des lois simples : dans certains cas leurs solutions étaient hétérogènes (1).

On peut penser qu'une solution, contenant une trace seulement de sel ou de composé double, ne puisse donner les produits finaux si rapidement. Nous avons seulement à rappeler que dans l'hydrolyse du sucre de canne et des éthers par les acides, seulement une trace (2) du cation du sucre ou de l'éther peut exister dans la solution à un moment quelconque. Nous avons seulement à rappeler que des solutions de composés doubles, comme le cyanure de potassium et d'argent, le chlorure d'ammonium et d'argent, le cyanure de potassium et de cadmium et une quantité d'autres, n'ont que des concentrations minimes, de l'ordre de 10^{15} de cations métalliques, et ces composés réagissent avec l'hydrogène sulfuré faiblement dissocié, *pratiquement instantanément et complètement*. Acrée et Johnson (3) ont montré que l'acétylbromaminobenzène est changé catalytiquement, pratiquement instantanément, en p-bromacétanilide par l'acide bromhydrique, parce que l'acide bromhydrique et la base faible l'acétylbromanobenzène, forment une trace de bromhydrate correspondant, dont la forme non dissociée se transforme suivant la relation :

$$CH^3COAzBrC^6H^5 + \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} \rightleftarrows CH^3COAzHBr^2C^6H^5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH^3CoAzHC^6H^4Br + \overset{+}{H} + \overset{-}{Br}.$$

En fait toutes les réactions ioniques sont dues à une transformation chimique préliminaire presque instantanée, de composants non dissociés ou neutres en ions. Dans la neutralisation par exemple, d'une solution d'ammoniaque par une d'acide chlorhydrique, les composants neutres AzH^3 et AzH^4OH, corps principalement présents, doivent subir une transformation presque instantanée en ions $\overset{+}{AzH^4}$ et $\overset{-}{OH}$. On pourrait multiplier à l'infini de semblables exemples.

Par suite de la grande activité de l'invertase, et de la précision avec laquelle la vitesse de son action sur le sucre de canne peut se mesurer, les méthodes employées par Hudson doivent mener à une solution de cette très importante question, *quelles sont les unités correctes de concentration* (4). Heureusement, la plupart de nos réactions sont étudiées dans des solutions si diluées, que les erreurs, qui peuvent être faites, sont de nature à rendre la question sans importance dans de tels cas. D'autre part, puisque thermodynaniquement, la vitesse de réaction est une fonction simple de la pression osmotique, ce qui est le plus important est d'étudier le problème en solutions concentrées, Caldmell (5), travaillant avec des concentrations qui ne sont pas plus grandes que les normales, obtint une proportion très bonne entre la vitesse de réaction, et la concentration du sucre de canne, dans l'inversion du sucre de canne par les acides, quand il se servit du système de poids normal de Morse et Frazer. Lewis (6) a montré récemment que la formule de Raoult pour la pression osmotique, est la seule applicable pour toutes les concentrations mesurées directement ou non, pour les plus basses comme pour les plus fortes.

Si nous examinons les nombres de Caldmell, nous trouvons que ces constantes calculées d'après Morse et Freyer augmentent de 504 à 521, avec l'augmentation dans la concentration du sucre de canne de 0,25 N, à 1,0 N. Puisque chaque accroissement de concentration de sucre de canne, produit un accroissement plus faible dans le volume de la solution, il est probable que si les chiffres convenables avaient été employés, les expériences de Caldmell auraient donné des constantes aussi bonnes ou meilleures, en prenant comme base la formule de Raoult, qu'en prenant celle de Morse et de Frazer. Comme l'invertase est très active, les solutions sont comparativement diluées par rapport à ceci, dans la plupart des cas, et, par suite, les facteurs principaux à considérer sont les variations dans les concentrations de l'eau et du sucre de canne.

Ces faits sont suffisants pour montrer que dans le futur, nous trouverons probablement que toutes les réactions organiques, y compris les réactions catalytiques ci-dessus par les enzymes, les acides, les bases, etc., sont au fond essentiellement comme les réactions inorganiques, c'est-à-dire que la vitesse de réaction dépend simplement des constantes d'affinité et d'équilibre et des constantes de vitesse réglant les substances variées présentes (souvent seulement à l'état de traces, mais d'autres fois en grandes quantités) et leurs transformations.

Ces faits ne rendent pas nécessaire la conception d'une énergie vitale, comme base des réactions catalytiques pour les enzymes, hypothèse faite non seulement par les biologistes mais discutée aussi par les chimistes (7). La théorie chimique explique suffisamment bien tous les faits connus ; O'Sullivan et Tompson ont montré que l'invertase peut catalyser au moins cent mille fois son propre poids de sucre de canne, sans perdre son activité d'une façon mesurable (8). Celui qui voudrait faire revivre cette opinion devrait invoquer des faits nouveaux.

---

(1) Anhemius. — *Immunochemie.* — Acrée. *Am. Chem. J.*, XXXIX, 308.
(2) Acrée et Johnson. — *Am. Chem.*, *J.*, XXXVIII, 297, 304, 334. — Bredig et Stieglitz, *Loc. cit.*
(3) *Ann. Chem. J.*, XXXVII, 410 ; XXXVII, 265 etc.
(4) *Ber.*, LXI, 3199.
(5) *Proc. Royal. Soc.*, A, LXXVIII, 272 (1906).
(6) *J. Am. Chem. Soc.*, XXX, 668.
(7) *Z. Electroch.*, XII, 605. — Dietz, *Dissert.*, p. 44, Strassburg, 1907. — O. Sullivan et Thomson, *J. Ch., Soc.*, LVII, 835. — Roberts Junlian, lecture 1880.
(8) *J. Chem. Soc.*, LVII, 927.

ÉCLAIRAGE. — COMBUSTIBLE

Composition chimique du pétrole de Bornéo.

Par **MM. H.-O. Jones** et **H.-A. Wootton.**

(*Journal of the Chemical Society*, **1907**, 91, 1146.)

L'huile minérale, trouvée en si grande quantité dans le district de Koetei à Bornéo, diffère de façon frappante de celles qui ont été jusqu'ici examinées, le sujet de cette communication est un compte rendu bref des résultats qui ont été obtenus par l'examen de la composition chimique de ces huiles. Les huiles que nous avons examinées il y a environ dix-huit mois proviennent de M. Samuel and C°.

Les huiles brutes sont de couleur brune, de densités allant de 0,83 à 0,87 à 15° et peuvent se diviser en deux classes : la première, obtenue d'un plus grand nombre de puits que l'autre, consiste en huiles laissant un résidu de paraffine solide après distillation. La seconde consiste en huiles ne laissant pas de cire, mais un résidu visqueux décrit comme étant un asphalte. Les parties les plus volatiles de ces deux sortes d'huiles ne diffèrent pas.

En distillant l'huile brute, il ne passe pas de liquide avant 100° environ, le liquide provenant de la distillation est incolore jusqu'à ce qu'on atteigne 260°, mais tous ceux résultant d'une distillation au-dessus de 180° deviennent jaunes à l'air. Les portions à point d'ébullition élevées deviennent rapidement jaune brun.

Les poids spécifiques de toutes les parties distillées sont plus élevées que ceux des corps correspondants, provenant d'huiles américaines et russes, comme on peut le voir par le tableau suivant qui a trait à un spécimen d'huile brute de poids spécifique de 0,845 distillée avec une fiole à distillation ordinaire :

Point d'ébullition	°/₀ en volume	Poids spécifique à 15°	Point d'ébullition	°/₀ en volume	Poids spécifique à 15°
100-140	15,4	0,758	220-260	9,5	0,846
140-180	22,0	0,812	260-300	19,0	0,880
180-220	9,4	0,827	Résidu au-dessus de 300	24,5	solide

Les résultats de la distillation ont été fractionnés à plusieurs reprises, en employant soit une colonne à douze boules, et soit de grandes colonnes à fractionnement remplies de perles de verre et surmontés d'un chapiteau à température constante. Les fractions les plus volatiles, entrant en ébullition entre 35 et 60°, se trouvaient en très faibles quantités, et consistaient principalement en paraffines saturées, comme ont permis de le voir leurs poids spécifiques et leurs propriétés générales. Les fractions à point d'ébullition plus élevé que 60 avaient des poids spécifiques plus grands que ceux des composés polyméthyléniques et proches de ceux des oléfines, mais elles ne réagissaient pas directement sur le brome, et quand elles le faisaient, de l'acide bromhydrique se dégageait.

La partie bouillant entre 80-83° avait un poids spécifique de 0,866 à 13°, ce qui est voisin de celui du benzène (0,874), elle avait aussi l'odeur de ce corps. Les différentes fractions furent traitées par un mélange d'acides nitrique et sulfurique et furent trouvée donner des dérivés azoïques d'hydrocarbures aromatiques même à 0°. Le mélange provenant de la nitrification se sépare en trois couches, la plus basse consistant en acide sulfurique et un peu d'acide nitrique, celle du milieu est une huile jaune consistant en composés azoïques avec un peu d'huile non nitrée et un peu d'acide en solution et la couche du haut est une huile incolore formée de substances, qui ne réagissent pas davantage sur le mélange nitrosulfurique et quelques composés azoïques en solution.

L'huile était secouée avec le mélange acide jusqu'à ce que la réaction ait cessé, les deux couches du haut étaient séparées des acides, lavées à plusieurs reprises à l'eau et avec une solution de carbonate de soude, séchées et distillées.

La première partie du distillat consistait en une huile incolore, mobile, à point d'ébullition voisin de celui de la fraction prise pour la nitration, la température s'élevait alors rapidement à 120° et le composé azoïque jaune distillait.

Les composés azoïques, obtenus des fractions plus basses, furent identifiés par transformation en amines, réduction, et alors transformation des amines en dérivés acyles ou sels. De cette façon il fut facile de voir que l'huile contenait du benzène, toluène, m-xylène et mésitylène. D'autres hydrocarbures étaient présents dans ces fractionnements et dans les moins volatils, mais ils n'ont pas été séparés. Le benzène a été trouvé dans les distillats ayant un point d'ébullition entre 55° et 83°, il forme des mélanges à point d'ébullition constant avec l'hexane et le cyclohexane, tous deux présents d'ailleurs.

La partie de l'huile sur laquelle le mélange acide n'agissait pas fut fractionnée davantage et trouvée consister en un mélange de paraffines saturées et d'hydrocarbures de la série du cyclohexane en quantités approximativement égales. Une séparation complète toutefois n'a pas été faite.

Pour identifier les hydrocarbures, les méthodes adoptées consistaient à déterminer : 1° le point d'ébullition ; 2° la densité du liquide ; 3° la densité de vapeur (méthode d'Hoffmann) ; 4° les proportions de carbone et d'hydrogène, et à examiner les propriétés chimiques telles que la réaction sur le brome ou sur un mélange d'acide sulfurique et nitrique, ces dernières opérations ayant lieu à une température autre que 0°.

Le pourcentage d'hydrocarbures aromatiques variait entre 25 et 40, ces carbures existent dans d'autres huiles, mais en plus faible quantité, insignifiante dans la plupart des cas, 2 °/₀ au plus.

L'huile ne contient pas de soufre et ne donne pas la réaction de l'indophénine. Par suite, quand le nitrobenzène qui en dérive est transformé en aniline, cette dernière garde sa couleur sans changement appréciable pendant longtemps, même à la lumière et à l'air. L'huile n'a pas de constituants acides ou basiques sauf en faibles traces.

Il a été mentionné plus haut que les parties les moins volatiles de l'huile se coloraient en jaune à l'air, ceci est dû à une oxydation, cette coloration n'ayant pas lieu quand l'huile est gardée dans des vases hermétiquement clos. Les composés qui s'oxydent sont en partie enlevés par un traitement à l'acide sulfurique.

Dans un essai qui fut fait pour isoler quelques-uns de ces corps, l'huile a été traitée par l'acide picrique, il se forme une solution rapide dans l'huile avec production d'une coloration rouge, la solution donnée à elle-même laisse déposer des cristaux prismatiques rouge orangé, ayant un point de fusion compris entre 105 et 114°. Le point de fusion du picrate était presque indépendant du point d'ébullition de la partie de l'huile à l'aide de laquelle on le formait ; mais les fractionnements à point d'ébullition au-dessous de 180° ne donnaient pas de picrate, et ceux à point d'ébullition au-dessous de 210 n'en donnaient que peu. On peut obtenir environ 129 grammes de picrate avec un litre d'huile bouillant entre 150 et 280°. Le picrate était distillé dans la vapeur et fut trouvé se décomposer lentement en acide picrique et une huile jaunâtre, qui distillait avec la vapeur et qui était recueillie séchée et fractionnée. L'huile consistait en termes de la série du naphtalène, parmi lesquels le naphtalène, l'α et β-méthylnaphtalènes et un diméthylnaphtalène. Des homologues plus élevés étaient aussi présents.

Après distillation continue, il y avait, dans le flacon à distillation, des aiguilles rouge sombre, qui furent séparées mécaniquement de l'acide picrique et recristallisées dans l'alcool dilué plusieurs fois jusqu'à ce qu'elles aient comme point de fusion net 122-123°. L'analyse donnait :

C...... = 56,5 H...... = 3,8 Az...... = 11,2 et 11,3

$C^{12}H^{12}C^6H^9(AzO^2)^3$ nécessite :

C...... = 56,2 H...... = 3,9 Az... .. = 10,9 %

L'hydrocarbure fut obtenu par distillation dans la vapeur en partant d'une dissolution alcaline, puis desséché et distillé, il consistait en une huile jaune brûlant à 265-266°. L'analyse donna :

C......... = 92,0 H......... = 7,7 VD (H = 1) = 77

Pour $C^{12}H^{12}$ il faut :

C......... = 92,3 H......... = 7,7 VD......... = 78

L'hydrocarbure était par suite le β-diméthylnaphtalène et différait des autres diméthylnaphtalènes mentionnés ci-dessus.

La quantité d'hydrocarbures de la série du naphtalène existant dans le pétrole était d'environ 6 à 7 %.

La cire solide trouvée après distillation dans les résidus était distillée dans le vide, et fut obtenue à l'état de substance incolore, cristallisant en plaques nacrées, ayant comme point de fusion 53° environ, et possédant toutes les caractéristiques des termes élevés de la série de la paraffine.

Il est intéressant de noter que les parties les moins volatiles du pétrole de Bornéo sont optiquement actives, ce qui montre que cette huile comme les autres est probablement d'origine organique.

Les rotations du plan de polarisation se trouvaient conquises entre les limites 0,07 dans un tube de 20 centimètres, valeurs observées par Rakusin pour les huiles américaines et russes (*J. Russ, Phys. Chem. Soc.*, **1904**, 36, 554).

La partie bouillant entre 260-340°, donnait α_D — 0,18 dans un tube de 20 centimètres.

Les huiles russes et américaines sont habituellement dextrogyres.

Fractionnement du pétrole brut par diffusion capillaire

Par **MM. Gilpin** et **Cram.**

(*American Chemical Journal*, vol. XL, n° 6, 495, **1908**.)

Quand, pour le raffinage, on filtre la vaseline noire sur de la terre à foulon chaude et sèche, le premier produit qui passe est une huile parfaitement liquide aux températures ordinaires, viennent ensuite des parties de plus en plus visqueuses, et enfin la paraffine. Cette observation a suggéré à D.-T. Day qu'un semblable résultat pouvait être obtenu avec le pétrole brut ; il appliqua cette méthode à un pétrole brut provenant du troisième étage du Comté de Verango, en Pensylvanie ; il trouva que les termes légers, particulièrement la gazoline, passaient d'abord, quand la filtration avait lieu, à travers un long tube de verre rempli de terre de foulon granulée ou en poudre (1).

D'après cela, on employa un système plus perfectionné d'entonnoirs spécialement construits, semblables à ceux dont se servent les raffineurs de vaseline pour examiner les valeurs relatives des diverses terres à foulon. Le résultat de ce travail a été brièvement résumé dans un mémoire sur la propriété du pétrole de traverser la terre à foulon (2). Engler, plus tard, vérifia ces résultats, montra que la séparation avait lieu mécaniquement et qu'aucune oxydation ne se produisait. Day se servit ensuite d'un large entonnoir fermé, en fer galvanisé, contenant environ 100 livres de terre de foulon ; quand on verse dans cet instrument lentement et régulièrement le pétrole, on obtient des huiles légères d'abord, puis la succession habituelle d'huiles plus lourdes. Comme il était évident qu'une grande partie de l'huile passait à travers des crevasses, il essaya de faire suivre à l'huile la marche inverse, et de la faire diffuser verticalement à travers un tube rempli de terre à foulon bien tassée. Dans un semblable tube, les termes légers s'élèvent plus rapidement que les plus visqueux, de sorte qu'en séparant la

(1) *P. Am. Phil. Soc.*, XXXVI, n° 154, **1897**. — (2) *Trans. Petroleum Congress Paris* (**1900**).

terre des différentes sections et déplaçant l'huile par l'eau, on a des huiles différentes provenant des parties hautes et basses du tube.

En employant plusieurs tubes, et mélangeant des huiles de même poids spécifique, des huiles différentes peuvent être recueillies en quantité suffisante pour être de nouveau fractionnées, et l'opération se continue jusqu'à obtention d'huiles qui ne sont pas altérées par un autre passage à travers l'appareil. Sur la proposition de Day, et avec sa collaboration, nous avons attaqué le problème et avons obtenu les résultats qui suivent.

Les tubes employés d'abord avaient 3 pieds de long et un diamètre de 1,12 inch (1 inch = 2,539) ; ils étaient fermés dans le bas avec des bouchons, le long des côtés desquels des rainures avaient été taillées, le haut du bouchon étant couvert par un morceau de coton afin d'empêcher la terre de passer par les rainures. De semblables tubes remplis de terre de foulon (1) furent placés de façon à avoir leur extrémité inférieure dans un récipient ouvert, contenant du pétrole, on laissait enfin l'huile s'élever dans l'appareil.

A la température ambiante (18°-22° C.) et sous la pression atmosphérique, la vitesse d'ascension du pétrole est très basse, dans un tube rempli de terre à foulon. En sept jours, l'huile n'était montée que de 73 centimètres dans un tube, tandis qu'en dix jours dans un cas, et sept dans un autre, elle n'avait parcouru que 59 centimètres. Pour essayer l'influence de la chaleur, on remplit de terre un tube de verre d'environ 3 pieds de long et de 1,12 inch. de diamètre, le tube fut placé dans un récipient contenant environ 2 litres d'huile, le tout fut chauffé par une étuve électrique capable de le porter à une température bien au-dessus de la température ambiante, jour et nuit. La température du tube étant portée pendant trois jours entre 40° et 70°, l'huile monta de 54,7 c. ; dans un autre tube maintenu à la température ambiante, environ 20°, l'ascension avait été de 46 centimètres au bout du même temps. Avec deux tubes contenant de la terre moins tassée, l'huile s'éleva de 54 centimètres en quatre jours dans celui maintenu à la température ambiante, et en deux dans celui qui était entre 50 et 80°.

La chaleur modifiait évidemment peu la vitesse d'ascension, au moins entre ces écarts de température, il était impossible d'employer d'autres températures sans perte des termes plus volatils.

Nous cherchâmes alors à augmenter la vitesse d'ascension de l'huile, en diminuant la pression à l'extrémité supérieure du tube, ce qui réduisit de quelques semaines à dix-sept heures le temps nécessaire pour que l'huile s'élève dans un tube de 5 pieds de long ; si, lorsque l'huile a atteint l'extrémité du tube, on continue à diminuer la pression, pourvu que le réservoir ne soit pas vide, l'huile déborde et son poids spécifique s'élève d'une façon continue à mesure qu'elle coule. Les échantillons ainsi obtenus subissent, il est vrai, des pressions très basses pendant quelque temps, ce qui peut amener une perte des termes les plus volatils. Ce défaut suggéra d'appliquer une compression à l'huile du réservoir, plutôt qu'une pression réduite à l'extrémité du tube, et une bouteille de fer comme celle qui sert à transporter le mercure fut munie d'un tuyau de fer de 7 pieds de long devant contenir la terre, au bas de la bouteille on fixa un raccord auquel pouvait se relier une colonne d'eau. La bouteille, d'une contenance d'environ 2 litres, pouvait se remplir partiellement de pétrole, et le tuyau contenant la terre se vissait à son extrémité supérieure. La tubulure latérale communiquant avec le bas de la bouteille se reliait avec le compresseur à eau, ce liquide entrait dans la bouteille et poussait vers le haut le pétrole.

Nous ne fractionnâmes ni plus loin, ni en plus grande quantité l'huile, que lorsqu'on la laissait émerger de l'extrémité du tube. La méthode était impratiquable par suite des difficultés concernant l'étanchéité, et celles ayant trait aux écarts de pression nécessaires : une pression de 7 pieds d'eau était trop forte au début, et une de 30 insuffisante quand l'huile atteignait l'extrémité du tube.

Si le procédé à pression réduite doit être employé, la terre dans les tubes ne doit pas être tassée trop fort, pour que l'air juste au-dessus de l'huile ne puisse être entraîné à travers la terre, il ne faut pas non plus qu'elle le soit insuffisamment pour que l'huile s'élève comme dans le vide. Pour avoir le tassement convenable, il faut remplir un pied du tube à la fois, et tasser aussi fort que possible avec une tige de bois terminée par un bouchon de caoutchouc, si le tube résonne dans la main quand on le frappe sur le sol, la terre peut être tassée plus fort. Cette opération peut se faciliter en remplissant plusieurs tubes en même temps avec une baguette séparée pour chaque. En laissant quelques minutes s'écouler entre les mouvements successifs de la baguette, pour laisser l'air s'échapper et la terre à foulon se tasser, on peut éviter bien du travail.

La terre était d'abord chauffée dans des bassines de fer peu profondes, jusqu'à ce qu'elle ne forme plus de geysers quand on la remuait ; elle devait être suffisamment froide avant d'être tassée dans les tubes, ou alors la contraction pouvait être suffisante pour laisser l'huile s'élever dans le tube immédiatement quand le vide se fait.

La meilleure fermeture de la partie inférieure du tube est un bouchon ayant six ou sept rainures latérales, et dont la partie inférieure est couverte par un linge, destiné à empêcher la terre de passer par les rainures.

Les tubes employés au début étaient en verre et avaient 3 pieds de long, et 1,12 inch de diamètre ; ils se cassaient malheureusement après avoir été employés, ce qui fut une grosse cause d'ennui, nous pensâmes que ces bris étaient dûs à l'âge des tubes, mais la même chose arriva avec des tubes neufs de 5 pieds de long et de 1,25 inch de diamètre. Pensant que c'était le crochet de bois, employé pour enlever la terre, qui était la cause du dommage, nous en essayâmes un entièrement en bois, ce qui n'empêcha que la casse de continuer ; il était fréquent de trouver cassés le matin au laboratoire les tubes qui avaient été vidés la veille.

Nous avions trouvé nécessaire d'employer des tubes en verre, afin de voir le niveau de l'huile et de tracer un trait à ce niveau, puisque c'est à partir de ce dernier que le tube doit être divisé en plusieurs sections. Plus tard nous nous servîmes de tubes d'étain pour remplacer les tubes de verre ; on les vi-

(1) Terre provenant de l'Atlantic Refining C°, de Philadelphie.

dait en secouant la terre du fond dans des cylindres de même diamètre que les tubes d'étain et de 34 centimètres de longueur, ils étaient formés de deux demi-cylindres d'étain réunis à une extrémité par un bouchon, et à l'autre pas un anneau, on pouvait ainsi les ouvrir suivant une génératrice, et diviser la terre comme on le désirait. Deux tubes de verre de 5 pieds de long et de 1,25 inch de diamètre, furent plongés dans le même récipient de pétrole avec dix ou vingt tubes d'étain de même diamètre et de 5 pieds et demi de long, quand l'huile atteignait le haut des tubes de verre, ceux d'étain étaient ouverts ; les premiers pouvaient se vider comme les seconds en secouant la terre par le bas, et nous n'eûmes de cette façon plus de bris.

Le niveau que peut atteindre l'huile se règle par la quantité d'huile contenue dans le récipient où les tubes sont placés, dans nos dernières recherches cette méthode élimina entièrement avec l'emploi des tubes de verre. Avec 950 centimètres cubes l'huile s'élève jusqu'à 20 à 35 centimètres de l'extrémité d'un tube de 5 pieds et demi de long et de 1,25 inch de diamètre.

Quand la terre confenant l'huile a été enlevée, on peut séparer l'huile en ajoutant de l'eau. Dans les premières expériences, suffisamment d'eau avait été ajoutée pour former une boue très fine, qui était agitée par un agitateur mû par un moteur à eau. Le mélange terre, huile, eau était ensuite versé dans un entonnoir à décantation et abandonné pendant quelques minutes jusqu'à ce que l'huile fût rassemblée en haut, la terre et l'eau étaient alors entraînées et l'huile pure laissée.

Plus tard nous trouvâmes qu'en ajoutant moins d'eau à la terre qui vient d'être retirée, au bout de quelques minutes la terre absorbe toute cette eau, et l'huile est mise en liberté. On peut décanter immédiatement l'huile sans agiter violemmeut. Quand l'eau commence à mettre l'huile en liberté, la terre devient granuleuse, tandis que si l'on agite plus d'eau et que le reste de l'huile est récupéré, la terre a la consistance d'une pâte fine, qui coule quand on incline le récipient.

Toute l'huile provenant de la même section du tube est de la même couleur, qu'elle provienne du début ou de la fin de l'opération, nous supposâmes que l'huile provenant d'une même section avait le même poids spécifique, qu'elle ait été mise en liberté au commencement ou à la fin, par l'addition de l'eau, mais nous reconnûmes plus tard que ce n'était pas le cas.

La première huile recueillie, si on la prend en volume suffisamment petit, est un peu plus lourde que la suivante ; ceci n'est pas le cas si on en prend trop. En ce qui concerne le second échantillon, les parties successives augmentent en densité, cette addition graduelle d'eau donnant un moyen de fractionner autre que la séparation par la terre : nous les avons employés tous les deux dans nos recherches. La terre doit être parfaitement mélangée après chaque addition d'eau, de façon que la couche de terre humide n'isole pas de l'eau qu'on verse la terre contenant l'huile.

Le pétrole employé était une huile vert foncé, provenant du Comté de Vérango, en Pensylvanie ; son poids spécifique était de 0,810 ; le tableau I indique la séparation effectuée après ascension de 950 centimètres cubes dans un tube d'étain de 5 pieds et demi de long.

TABLEAU I. — TUBES SEULS DANS LE PÉTROLE BRUT [1]

Temps nécessaire	(1) 23,5 heures		(2) 17,5 heures		(3) 17,5 heures	
	31 centimètres		28 centimètres		28 centimètres	
Distance de l'extrémité du tube à l'huile au moment de l'ouverture	Poids spécifique	Centimètres cubes	Poids spécifique	Centimètres cubes	Poids spécifique	Centimètres cubes
A 8 centimètres de l'extrémité	0,796	42	0,8012	30	0,8022	18
B 8 autres centimètres	0,818	45	0,804	37	0,803	35
C 18 » »	0,8125	75	0,807	47	0,8075	66
	0,8137	24	0,809	22	0,810	25
D 30 » »	0,815	130	0,8125	148	0,812	140
E 35 » »	0,818	170	0,8185	190	0,8175	145
F le reste	0,8205	125	0,823	100	0,821	105
		611		574		534

L'huile C a été recueillie en deux parties, la seconde étant obtenue par addition d'eau après décantation de la première huile.

Bien que 950 centimètres cubes de pétrole brut aient été employés dans chaque cas, la quantité d'huile recueillie a été bien moindre. Avec plusieurs tubes fonctionnant ensemble, 9070 centimètres cubes de pétrole brut donnèrent 5951 centimètres cubes d'huile, et dans un autre 8915 centimètres cubes en fournirent 5415 centimètres cubes.

Afin de recueillir une quantité suffisante d'huile, plusieurs tubes furent placés dans le même récipient contenant le pétrole, deux en verre, les autres en étain. Quand l'huile avait atteint le sommet des premiers, les seconds étaient ouverts et la terre, provenant des mêmes niveaux, mélangée dans des bassines d'étain. L'huile était alors mise en liberté par fractions successives, en ajoutant des quantités d'eau successives. Si la terre est mélangée parfaitement après chaque addition d'eau, les diverses huiles du même lot de terre augmentent en poids spécifique régulièrement, au lieu de montrer les variations qu'en bien des cas elles présentent ; que la première huile déplacée par l'eau en D et E (λ) du tableau II avec un volume si considérable, n'est pas plus lourde que les huiles suivantes, si l'eau et la terre ont été mélangées parfaitement avant décantation de l'huile. Ceci empêcherait l'emploi de tubes

(1) Les huiles provenant des portées A, B, C, etc., de l'appareil sont dénommées huile A, huile B, etc. (*Note du traducteur*).

de verre, car on ne pourrait de plus être sûr que le niveau est le même dans les différents appareils. Dans le cas d'un réservoir unique, les tubes doivent être remplis de la même façon, si l'huile doit monter avec la même vitesse, c'est-à-dire quand l'huile du réservoir monte sous l'influence d'une pression réduite.

A l'aide d'une trompe à eau de Chapman, la pression fut réduite de 5 à 12 centimètres de mercure, quand elle était reliée à un système de tubes ; dans nos dernières expériences, la pompe ne fonctionnait pas la nuit, c'est pourquoi les expériences nécessitaient plus de temps.

La terre d'un tube était divisée en six sections, le niveau supérieur servait de point de départ pour les mesures : A, la section du haut, comporte les 8 centimètres suivants, B, les 8 autres, C les 18 autres, D les 30 autres, E les 35 autres, F le reste de terre. Cette dernière section varie suivant la hauteur atteinte. Dans le fractionnement en masse du pétrole brut du tout, F était habituellement laissé de côté, à cause de sa viscosité qui le rendait impossible à passer à nouveau à travers la terre. Le tableau II donne les résultats obtenus avec différentes séries de tubes. Le poids spécifique a été mesuré à l'aide d'une balance de Westphal, à 20° C. Bien que la quatrième décimale ne soit pas tout à fait précise, il vaut mieux la donner pour s'approcher plus de la vérité qu'avec trois.

TABLEAU II. — Premier fonctionnement

Temps nécessaire	(4) 54 heures		(5) 24 heures		(6) 54 heures		(7) 84 heures	
Tubes Distance du niveau de l'huile à l'extrémité du tube en centimètres	Verre, 2 ; Etain, 8 Verre, 0, 15 Etain, 40, 15, 24, 22, 28, 19, 24, 32		Verre, 2 ; Etain, 7 Verre, 0, 6, 5 Etain, 26, 28, 18, 15 28, 12, 24		Verre, 2 ; Etain, 8 Verre, 0, 12 Etain, 30, 28, 22, 30 13, 12		Verre, 2 ; Etain, 7 Verre, 0, 7 Etain, 25, 26, 23, 26, 28, 20, 28	
	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes
A	0,8015	50	0,804	100	0,805	65	0,800	200
	0,8005	350	0,8055	190	0,805	200	0,802	115
B	0,807	260	0,8085	220	0,807	140	0,8042	200
	0,810	190	0,811	120	0,8097	125	0,8048	200
C	0,809	100	0,8097	430	0,810	390	0,808	330
	0,809	400	0,8122	300	0,8135	380	0,8078	430
	0,810	225	—	—	—	—	0,811	95
	0,8115	260	—	—	—	—	—	—
D	0,815	425	0,813	530	0,8137	610	0,812	425
	0,8145	625	0,8135	600	0,816	325	0,812	625
	0,8175	460	0,816	200	0,8175	435	0,814	360
	—	—	—	—	0,825	125	—	—
E	0,816	440	0,8162	480	0,816	850	0,8172	240
	0,815	400	0,8162	725	0,8195	260	0,816	650
	0,221	830	0,819	390	0,821	330	0,8162	660
	—	—	—	—	0,827	325	0,8195	300

Temps nécessaire	(16) 16,5 heures			(18) 23 heures			(18) 23 heures		(18) 23 heures	
Tubes Distance du niveau de l'huile à l'extrémité du tube en cent.	Verre, 2 ; Etain, 9 Verre, 0, 5 Etain, 24, 19, 16, 15 17, 23, 17, 4, 2			Verre, 2 ; Etain, 9 Verre, 8, 5 Etain, 17, 2, 15, 19, 22, 21, 0, 0			Verre, 2 ; Etain, 9 Verre, 8, 5 Etain, 17, 2, 15, 19, 22, 21, 0, 0		Verre, 2 ; Etain, 9 Verre, 14, 17 Etain, 30, 44, 37, 28, 35, 39, 42, 30, 42	
	Poids spécifique	Centim. cubes		Poids spécifique	Centim. cubes		Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes
A	0,800	125	A	0,8005	425	D	0,8117	420	0,8122	500
	0,8025	200		0,8005	225		0,8117	680	0,8125	500
	0,8028	80		0,8015	190		0,813	660	0,814	350
B	0,8042	245	B	0,803	320		0,8155	90	0,817	40
	0,8065	100		0,803	320	E	0,8158	1450	—	—
	0,810	110		0,8042	200		0,8158	1000	—	—
C	0,8085	230		0,8055	75		0,8165	420	—	—
	0,8085	600	C	0,8078	475		0,8175	350	—	—
	0,8115	210		0,8078	680		0,8187	500	—	—
D	0,8117	435		0,808	500					
	0,8135	650		0,8085	200					
	0,8137	370		0,8095	170					
	0,8148	350		0,8005	150					

Pour étudier davantage le fractionnement par addition d'eau, la section E de la série 16 fut fractionnée en 14 parties. La terre imprégnée d'huile avant addition d'eau, pesait 13,5 liv. anglaises, tandis qu'une fois l'eau ajoutée et l'huile enlevée, elle n'en pesait plus que 17,5.

La terre fut placée dans une bassine de rebut en fer galvanisé, et mélangée à l'eau à l'aide d'une palette de fer ; après la première mise en liberté d'huile, la masse avait la consistance du son, puis d'une pâte fluide après une autre adjonction d'eau. Quand l'eau eût été ajoutée, et la bassine inclinée, l'huile continua à égoutter pendant une demi-heure au plus, sans qu'il fut nécessaire de remettre de l'eau. L'huile mise en liberté par une seule adjonction de ce liquide pouvait être recueillie en plusieurs parties, et cela afin de voir si c'était la même que celle qui égouttait après. Les fractions entre crochets ont été mises en liberté par une addition d'eau :

	Poids spécifique	Centimètres cubes		Poids spécifique	Centimètres cubes
I	0,821	85	IV	0,8208	575
				0,8222	55
II	0,818	70	V	0,824	170
	0,818	70		0,828	16
	0,8193	950	VI	0,827	95
III	0,818	395		0,830	15
	0,818	350			
	0,818	460			
	0,820	60			

Si l'on verse la quantité d'eau nécessaire, pour libérer une première fraction de volume suffisamment petit, la première fraction a toujours un poids spécifique plus élevé que celles qui viennent après. Si le volume de la première fraction augmente, son poids spécifique devient plus voisin de celui de la deuxième, et tombe même en dessous, s'il est par trop considérable.

Le premier fractionnement de pétrole brut ayant un poids spécifique de 0,81, a un poids spécifique allant de 0,8 à 0,83. Des huiles de même poids spécifique et de même type ont été réunies, les produits refroidis et filtrés pour enlever la paraffine dissoute autant que possible. Les huiles furent refroidies et filtrées dehors en décembre dernier, le thermomètre marquant entre 4 et 8° C. ; des températures plus basses, non seulement feraient précipiter la paraffine de la solution, mais épaissiraient aussi bien toute l'huile. Les huiles furent filtrées sur des grands filtres en papier, l'opération prenant 24 heures en plus. Les huiles plus légères A et B ne déposaient pas de paraffine, celles plus lourdes environ 10 % de leur poids, accompagnée par uue légère variation de poids spécifique.

Quand ces huiles furent filtrées de nouveau à travers la terre, elles se comportèrent comme le montre le tableau III, 950 centimètres cubes furent employés pour chaque tube, et pour bien des tubes cette quantité d'huile de même type (A. B. C., etc.) et de même poids spécifique pouvait s'employer. Dans quelques cas, il fut nécessaire de mélanger des huiles du même type, mais différant légèrement de poids spécifique, ces différences ne dépassaient jamais 0,0015, tous les cas où ceci eut lieu, sont marqués d'une astérique. Le tube était divisé en quatre sections, A comme précédemment, est formé par les 8 centimèlres du haut, B par les 8 autres, C par les 18 autres, D par les 30 autres, et EF par le reste.

TABLEAU III

Deuxième fractionnement

	(20) A. 8015		**(21)** 0,806		**(22*) B.** 0,805		**(23) B.** 0,8055	
	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes
A	0,8012	36	0,8038	45	0,7997	50	0,8005	45
B	0,800	44	0,8035	48	0,802	50	0,8033	48
C	0,8012	68	0,8035	78	0,8055	108	0,805	115
	0,8027	35	0,8052	28	—	—	—	—
D	0,8022	170	0,805	160	0,8063	175	0,8063	180
E, F	0,8047	380	0,807	320	0,808	260	0,8065	260
		683		679		643		648

	(28) C. 0,8095		**(29) C.** 0,810		**(30) C.** 0,811		**(31*) C.** 0,811	
A	0,805	52	0,8035	40	0,8005	50	0,803	50
B	0,8065	52	0,808	40	0,809	38	0,808	55
C	0,8085	70	0,810	75	0,812	115	0,813	105
	0,811	28	0,8115	30	—	—	—	—
D	0,811	160	0,8115	140	0,813	175	0,8135	180
	—	—	0,8135	40	—	—	—	—
E, F	0,813	350	0,813	350	0,8145	310	0,8135	300
		712		715		688		690

	(48) D. 0,815		(49) D. 0,8155		(50) D. 0,8155		(51) D. 0,8155	
	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes
A	0,810	37	0,8045	40	0,8105	45	0,8058	40
B	0,805	47	0,811	48	0,8148	47	0,81	40
C	0,812	105	0,815	98	0,810	100	0,8132	60
	—	—	—	—	—	—	0,8145	50
D	0,817	160	0,8185	160	0,815	140	0,8172	75
	—	—	—	—	—	—	0,8188	55
	—	—	—	—	—	—	0,8188	38
E, F	0,819	300	0,820	310	0,819	400	0,820	38
		656		656			0,819	100
							0,8208	30
							0,8208	45
							0,8208	30
							0,8208	95
							Non employé	40
								736

	(62*) E. 0,8163		(64*) E. 0,817		(68*) E. 0,8185		(71*) E. 0,819	
A	0,8155	42	0,805	42	0,8205	15	0,8095	24
B	0,808	50	0,810	42	0,8043	35	0,8085	34
C	0,8095	70	0,8145	75	0,810	60	0,814	80
	0,812	25	—	—	0,812	30	—	—
D	0,8175	105	0,820	135	0,817	160	0,820	160
	0,8182	32	—	—	—	—	—	—
E, F	0,823	250	0,8255	235	0,8225	300	0,824	280
	0,8255	41		529		590		577
		615						

	(72*) E. 0,8195		(74) E. 0,8195		(83*) A. B. 0,804		(87*) B. C. D. 0,8125	
A	0,8145	30	0,816	40	0,803	32	0,805	80
B	0,8105	42	8,8135	42	0,8035	25	0,8085	73
C	0,8135	103	0,809	65	0,8035	63	0,812	118
	—	—	0,814	34	—	—	0,813	75
D	0,8195	160	0,8185	160	0,804	140	0,815	285
E, F	0,824	285	0,824	260	0,806	275	0,8175	520
		620	0,827	30		435		1 151
				631			2 tubes	

	(90) B, C, D. 0,8145		(91*) D, E. 0,815		(93) F. 0,822		(94) F. 0,822	
A	0,8065	130	0,801	165	0,8107	35	0,804	28
	0,808	27	0,8025	176	—	—	—	—
B	9,809	137	0,8075	206	0,810	43	0,808	27
	0,8115	20	0,8085	156	—	—	—	—
C	0,813	305	0,812	730	0,814	70	0,8165	63
	0,815	40	0,812	512	0,816	25	0,817	30
D	0,815	560	0,817	340	0,8215	156	0,8218	146
	0,8175	75	0,817	860	—	—	—	—
E, F	0,8175	775	0,817	150	0,8285	250	0,831	255
	0,818	410	0,8215	—	0,831	60		559
		2479	etc	2733		639		
				5568				
	9 tubes		9 tubes					

Refroidir et filtrer les produits des deux fractionnements auraient entraîné trop de perte, pour opérer un autre fractionnement il fallut mélanger un certain nombre d'échantillons différant peu l'un de l'autre. Le tableau IV indique ces opérations.

TABLEAU IV. — Produits de 2 fractionnements réunis pour un troisième fractionnement mélangé

Huile	P. S.	Huile	P. S.	C. C.	Huile	P. S.	C. C.	Huile	P. S.	C. C.	Huile	P. S.	C. C.
99	0,8105	A....	0,8105	70	C....	0,8105	270	A....	0,811	40	B....	0,811	580
—	—	C....	0,811	115	A....	0,8115	21	B....	0,8114	308	C....	0,8115	73
100	0,8115	E, F.	0,811	300	E, F.	0,8115	910		—	—		—	—
101	0,8125	C....	0,8123	520	D....	0,8125	160	EF..	0,8124	820		—	—
102	0,813	C....	Le mélange n'a pas été nécessaire										
103	0,8135	B....	0,8125	180	B....	0,813	45	C....	0,8132	60		—	—
—	—	B....	0,8135	106	C....	0,8135	925		—	—		—	—
104	0,814	D....	0,8135	370	E, F.	0,0135	714		—	—		—	—
104	0,814	C....	Le mélange n'a pas été nécessaire										
106	0,98145	D....	0,814	500	C....	0,8143	910		—	—		—	—
107	0,815	D....	Le mélange n'a pas été nécessaire										
108	0,8155	E, F.	id.										
109	0,8163	D....	id.										
110	0,817	D....	id.										
111	0,817	E, F.	id.										
112	0,8175	C....	0,8165	158	D....	0,817	425	D....	0,8172	75		—	—
—	—	C....	0,8175	200		—	—		—	—		—	—
113	0,8175	E, F.	Le mélange n'a pas été nécessaire										
114	0,8187	E. F.	id.										

950 centimètres cubes de chacun ont été fractionnés à nouveau par la terre à nouveau, le tableau V donne les résultats :

TABLEAU V. — Troisième fractionnement

	(99) A, C. 0,8105		(100) E, F. 0,8115		(101) C, E, F.		(102) C. 0,813	
	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes	Poids spécifique	Centim. cubes
A..............	0,8105	33	0,8065	30	0,808	33	0,806	26
B..............	0,810	36	0,809	36	0,8085	34	0,8105	33
C..............	0,8075	71	0,810	60	0,811	54	0,8105	50
	0,8085	17	0,812	20	0,8145	22	0,813	17
D..............	0,011	115	0,812	136	0,8145	162	0,813	136
E, F...........	0,814	300	0,815	315	0,817	295	0,8157	365
		572		597		600		627

	(103) B, C. 0,135		(104) D, E, F. 0,814		(105) C. 0,814		(106) C, D. 0,81	
A..............	0,8065	28	0,8042	35	0,804	40	0,803	33
B..............	0,810	33	0,8115	36	0,810	40	0,810	40
C..............	0,8135	60	0,8125	60	0,8142	58	0,8145	54
	0,8165	18	0,8147	28	0,816	25	0,816	22
D..............	0,815	150	0,815	175	0,8163	270	0,816	150
E, F...........	0,817	325	0,819	230	0,8185	280	0,8185	260
		614		564		713		559

	(107) D. 0,815		(108) E, F. 0,8155		(109) D. 0,8163		(110) D. 0,817	
A..............	0,8035	45	0,809	52	0,810	33	0,8065	35
B..............	0,8115	47	0,811	47	0,8105	45	0,8125	40
C..............	0,815	85	0,815	55	0,8132	55	0,817	68
	0,8177	30	0,815	40	0,8145	33	0,818	30
D..............	0,8175	156	0,8165	170	0,8185	140	0,8195	145
E, F...........	0,8195	300	0,8185	255	0,8215	275	0,821	290
		663		619		581		608

	(111) E, F. 0,817		(112) C, D. 0,8175		(113) E, F. 0,8175		(114) E, F. 0,8187	
A..............	0,8043	30	0,8145	35	0,8065	35	0,817	30
B..............	0,8105	32	0,811	32	0,812	48	0,8065	25
C..............	0,8152	65	0,8165	60	0,8155	75	0,8122	30
	0,816	43	0,818	30	0,8175	18	0,813	15
D..............	0,8182	160	0,819	150	0,8185	150	0,8175	240
E, F...........	0,8005	290	0,822	245	0,8225	283	0,822	340
		620		552		609		590

Des corps obtenus pour le troisième fractionnement, des huiles des 5 types différents ont été obtenues en quantité suffisante, en mélangeant des fractionnements comme le donne le tableau VI, le tableau VII donne le résultat du quatrième fractionnement :

TABLEAU VI

Lot	Poids spécifique	Composé de				Composé de			
128	0,815	99	E, F ..	0,814	300 cc.	100	E, F .	0,815	315 cc.
		101	C......	0,8145	22 »	101	D.....	0,8145	162 »
		103	D	0,815	150 »	104	C.....	0,8147	28 »
		104	D	0,815	175 »	107	C.....	0,8142	58 »
		106	C......	0,8145	54 »	107	C.....	0,815	85 »
		108	C......	0,815	55 »	108	C.....	0,815	40 »
		109	C......	0,8145	33 »	111	C.....	0,8152	65 »
									1 542 cc.
129	0,8168	101	E, F ..	0,817	295 cc.	105	D.....	0,813	270 cc.
		102	E, F ..	0,8157	365 »	106	D.....	0,816	170 »
		103	E, F ..	0,817	325 »	108	D.....	0,8165	170 »
									1 575 cc.
130	0,819	104	E, F ..	0,819	230 cc.	108	E, F .	0,8185	255 cc.
		105	E, F ..	0,8185	280 »	113	D.....	0,8185	150 »
		106	E, F ..	0,8184	260 »	109	D.....	0,8185	140 »
									1 315 cc.

TABLEAU VII. — Quatrième fractionnement

	(128) C, E, F. 0,815		(129) D, E, F. 0,8160		(130) D, E, F. 0,819	
	Poids spécifique	Centimètres cubes	Poids spécifique	Centimètres cubes	Poids spécifique	Centimètres cubes
A...............	0,8135	19	0,812	30	0,8115	24
B...............	0,815	27	0,8122	42	0,8127	35
C...............	0,8118	56	0,8165	55	0,8173	66
	0,813	15	0,818	25	0,8185	22
D...............	0,8147	140	0,818	160	0,820	160
E, F............	0,8175	360	0,8195	305	0,8215	310
		611		617		611

Afin de comparer les huiles de poids spécifiques différents, obtenues par le procédé ci-dessus, 5 échantillons, de 300 centimètres cubes chacun, ont été séparés par distillation en 10 fractions ; chacune de ces dernières a été distillée dans le même ballon à distillation de 500 centimètres cubes, chauffé dans une étuve électrique l'entourant complètement ; chacune a été d'abord chauffée à 200° à la pression atmosphérique, et à 360° sous 50 millimètres. La pression réduite était obtenue par une grande trompe à eau Chapman, et maintenue à 50 millimètres par une valve introduisant de l'air automatiquement dans le système quand la pression tombait au-dessous de 50 millimètres.

Cette valve était formée d'un tube de fer de 1 inch de diamètre et de 5 pieds de long, rempli de mercure sur 76 centimètres. Son extrémité inférieure était close et son extrémité supérieure bouchée par un bouchon en caoutchouc à deux trous, l'un était traversé par un tube de verre dont l'extrémité inférieure était de biais, qui plongeait dans le mercure, et qu'on élevait ou baissait suivant les variations barométriques, dans l'autre trou passait un tube, traversant juste le bouchon et relié au ballon. Afin qu'il n'y ait pas d'entraînement de mercure par l'air introduit, l'extrémité du tube passant par le bouchon était étirée et couchée à angle droit, et par dessus ceci était glissé un bouchon plein formé d'un tube plus gros, fermé mais percé littéralement d'un petit trou pour laisser passer l'air. Ce bouchon avait environ 6 centimètres de long, et s'étendait d'environ 3 centimètres au-dessous de l'extrémité du tube intérieur. Si du mercure passait à travers le petit trou, il devait tomber au fond sans être entraîné, ni sans l'obstruer. Avec cette valve il n'y avait pas de difficulté à maintenir une pression de 50 millimètres constante à 1 millimètre.

On déterminait le poids spécifique, la viscosité, le $^0/_0$ absorbé après traitement par l'acide sulfurique de poids spécifique 1,84, de chaque produit de la distillation d'un volume suffisant, qui n'était ni trop visqueux ni partiellement solide.

La viscosité était mesurée par l'appareil d'Ostwald et Luther modifié par Jones et Weazy [1]. La capacité de la petite ampoule était de 5,5 c. c. et le diamètre du capillaire tel qu'il fallait de 5 à 8 minutes pour que ce volume d'huile coule, et 1 minute 2,6 secondes pour la même quantité d'eau. La viscosité comme le poids spécifique étaient mesurées à 20°. Les viscosités étaient mesurées à l'aide de la formule suivante $\eta = \eta_0 \frac{TS}{T_0 S_0}$ où η_0 est le coefficient de viscosité pour l'eau, S_0 le poids spécifique de

(1) *Z. Physyk. Chem.*, LXI, 651.

l'eau, et T_0 la durée d'écoulement à travers un orifice capillaire donné à une température donnée, η est le coefficient cherché, S le poids spécifique comparé à celui de l'eau pris comme unité à une température donnée, T la durée d'écoulement de la solution à cette température. Sa valeur pour l'eau pure à 20° a été prise d'après les travaux de Thorpe et Rodger.

On mélangeait avec un volume égal d'acide sulfurique de poids spécifique 1,84, 30 centimètres cubes de chacun des distillats, quand beaucoup d'huile était disponible ou le tout quand le volume total était inférieur à 30 centimètres cubes ; le mélange était alors secoué pendant une demi-heure ou plus. L'huile et l'acide étaient alors versées dans un entonnoir à décantation, et l'acide séparé. L'huile était alors lavée deux fois à l'eau, une fois avec l'hydroxyde de sodium aqueux, de nouveau à l'eau, et ensuite avec cette eau de lavage versée dans une burette et abandonnée à elle-même. Le volume n'était seulement lu qu'après un repos d'une heure.

Les huiles ayant un point d'ébullition au-dessous de 200° (essais) se séparaient claires. mais les distillats lourds étaient laiteux avec l'eau, le volume de ces huiles laiteuses était lu, leurs poids spécifiques déterminés et la partie laiteuse enlevée par agitation et chauffage à 66° ou à peu près avec du chlorure de calcium. Le poids spécifique de l'huile claire était alors mesuré, et la correction appropriée, faite pour le volume de l'huile laiteuse. Cette correction d'ailleurs ne fut jamais considérable, et pour les trois ou quatre huiles les plus lourdes, excédaient un demi ou 1 %, la plus grande correction étant 2,6 % pour le distillat entre 230-260° de l'huile de poids spécifique 0,824. Nous fîmes une tentative pour traiter par les acides les huiles choisies pour la distillation, mais il en résulta une perte si considérable par suite de formation d'émulsions, que nous ne pûmes déterminer avec précision, la perte en volume et la variation de poids spécifique.

TABLEAU VIII. — Fractionnement par distillation

	Poids spécifique	0,801	0,808	0,815	0,8195	0,824	0,810
	Viscosité	0,404	0,0555	0,0589	—	0,0657	0,044-1
	Nombre de tubes traversés	1	3	3	4	4	huile br.
Pression normale au-dessous de 150°	Centimètres cubes	36	1	13	5	2	45
	Poids spécifique	0,720	—	0,787	—	—	0,714
	Viscosité	0,0052	—	0,0059	—	—	0,0047
	Traitement par l'acide: % absorbé	1,4	—	—	—	—	8,6
	Traitement par l'acide: poids spécifique	0,722	—	0,7365	—	—	0,712
150-200°	Centimètres cubes	17	61	52	60	60	43
	Poids spécifique	0,749	0,7465	0,756	0,757	0,759	0,759
	Viscosité	0,0075	0,0073	0,0075	0,0073	0,0072	0,0076
	Traitement par l'acide: % absorbé	3,4	4,4	8,2	11,3	12,0	9,3
	Traitement par l'acide: poids spécifique	0,749	0,7469	0,750	0,749	0,756	0,752
Pression 50 mm. au-dessous de 140°	Centimètres cubes	10	9	3	6	10	19
	Poids spécifique	—	—	—	—	—	0,7805
	Viscosité	—	—	—	—	—	0,0112
	Traitement par l'acide: % absorbé	—	—	—	—	—	11,912
	Traitement par l'acide: poids spécifique	—	—	—	—	—	0,7735
140-200°	Centimètres cubes	69	75	80	80	73	48
	Poids spécifique	0,790	0,790	0,797	0,800	0,8015	0,804
	Viscosité	0,0212	0,0185	0,0211	0,0216	0,0196	0,0254
	Traitement par l'acide: % absorbé	3,4	4,4	8,9	9,6	14,8	11,0
	Traitement par l'acide: poids spécifique	0,790	0,7885	0,7915	0,795	0,7915	0,709
200-230°	Centimètres cubes	25	30	23	25	30	2,1
	Poids spécifique	0,813	0,8132	0,818	0,8225	0,822	0,823
	Viscosité	0,0550	0,0594	0,0573	0,0661	0,0505	0,0593
	Traitement par l'acide: absorbé	—	4,3	11,0	8,4	10,5	8,7
	Traitement par l'acide: poids spécifique	0,813	0,8125	0,816	0,8217	0,818	0,8175
230-260°	Centimètres cubes	23	27	23	20	24	22
	Poids spécifique	0,8255	0,826	0,830	0,833	0,833	0,8355
	Viscosité	0,1106	0,1150	0,1116	0,1168	0,1168	0,1248
	Traitement par l'acide: % absorbé	3,4	8,5	7,0	8,8	8,8	12,6
	Traitement par l'acide: poids spécifique	0,8255	0,8255	0,828	0,832	0,822	0,830
260-300°	Centimètres cubes	20	22	23	24	24	17
	Poids spécifique	0,8395	0,838	—	—	—	—
	Viscosité	0,2520	—	fluide	fluide	fluide	fluide
300-340°	Centimètres cubes	25	30	27	30	30	25
	Poids spécifique	0,847	0,849	solide	solide	solide	solide
Résidu	Centimètres cubes	21 fluide	26 au-dessous de (355°) fl.	22 fluide	—	19 fluide	20 fluide
	Centimètres cubes	22 fluide	17 fluide	30 fluide	45 fluide	45 fluide	32 fluide
Volume total		298	298	296	295	295	292

Fluide dans le tableau ci-dessus, veut dire qu'à 20° l'huile était partiellement solide, mais coulait quand le flacon pouvait être retourné sans que l'huile change de forme.

Nous espérions que l'acide sulfurique employé, de poids spécifique 7,84, dissoudrait seulement les hydrocarbures non saturés, et laisserait indemnes les paraffines et le benzène ; néanmoins, par une agitation longue et continue à la température ordinaire, le benzène est dissous par cet acide pourvu qu'il soit en excès. 100 centimètres cubes de benzine ont été complètement dissous dans 434 centimètres cubes d'acide après 4 heures d'agitation.

Trois des produits de distillation qui avaient été soumis à une agitation avec l'acide, ne donnaient toutefois aucune réaction quand on les traitait par un mélange constitué d'égales parties d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant, tandis que d'autres qui n'avaient pas subi le traitement à l'acide sulfurique se comportaient de façon opposée. L'action de l'acide sulfurique, par suite, semble avoir été complète ; elle montre que plus de 90 % de l'huile employée consiste en hydrocarbures du groupe de la paraffine, et que dans la filtration à travers la terre à foulon ces hydrocarbures tendent à se réunir en haut du tube et les non saturés dans le bas.

En se rapportant aux tableaux III et V, on se rend compte que pour plusieurs tubes, l'huile A est plus lourde que l'huile B et quelquefois que l'huile C. Les tubes où cette irrégularité a été remarquée, sont les tubes 48, 62, 68, 72, 84 et 80 du tableau III, 112 et 114 du tableau V. Une petite irrégularité apparaît pour 20, 21, 24, 27, 40, 71 et 85 du tableau III et 99 du tableau V. Quand, dans ces cas, les huiles ne sont pas incolores, la couleur est la plus forte, pour celles de poids spécifiques les plus élevés, de sorte que bien que l'huile A ait passé à travers le plus de terre, elle est bien plus colorée que les huiles B ou C.

Aucune raison n'a été établie pour cette variation. On doit toutefois se rappeler que les différentes huiles s'élèvent dans la terre avec des vitesses différentes, à cause de leurs tensions superficielles différentes, et non à cause de leurs différents poids spécifiques. Nous fîmes un essai grossier pour mesurer les tensions superficielles relatives, en déterminant la hauteur à laquelle différentes huiles s'élevaient dans un même tube capillaire, mais bien que nous nous servîmes d'un cathétomètre, et que le niveau de l'huile ait été amené à la même place à chaque expérience, nous pûmes voir seulement qu'il fallait des mesures très précises pour pouvoir obtenir des résultats ayant quelque précision.

Les mesures suivantes montrent que la viscosité suit la même irrégularité que la couleur et le poids spécifique, pour ces huiles :

	(62)		(68)	
	Poids spécifique	Viscosité	Poids spécifique	Viscosité
A	0,8155	0,0539	0,8205	0,0626
B	0,808	0,0469	0,8043	0,0469
C	0,8095	0,0509	0,810	0,0520
	0,812	0,0555	0,812	0,0554
D	0,8175	0,0525	0,817	0,0524
	0,8182	0,0535	—	—
E, F	0,823	0,0612	0,8225	0,0606

Pour 50 du tableau III, une irrégularité apparaît pour l'huile B, et qui se trouve également avec la viscosité :

	(50)			(50)	
	Poids spécifique	Viscosité		Poids spécifique	Viscosité
A	0,8105	0,0532	D	0,815	0,0526
B	0,8148	0,0559	E, F	0,819	0,0552
C	0,810	0,0526			

Les huiles obtenues par fractionnement du pétrole brut, ont les viscosités suivantes, les fractions mesurées étant celles données précédemment dans le tableau I :

	(1)		(2)	
	Poids spécifique	Viscosité	Poids spécifique	Viscosité
A	0,796	0,0376	0,8012	0,0408
B	0,808	0,0529	0,804	0,0485
C	0,8125	0,0501	0,807	0,0443
	0,8137	0,0529	0,809	0,0476
D	0,815	0,0504	0,8125	0,0460
E	0,818	0,0521	0,8185	0,0527
F	0,8205	—	0,823	—

	(3)			(3)	
	Poids spécifique	Viscosité		Poids spécifique	Viscosité
A	0,8022	0,0401	D	0,812	0,0472
B	0,803	0,0470	E	0,8175	0,0529
C	0,8075	0,0453	F	0,821	—
	0,810	0,0471			

Le décroissement de viscosité dans les huiles au fond du tube, paraît être un phénomène régulier, pour la douzaine d'huiles essayées. Ce point sera étudié plus tard.

Fractionnement par l'eau

Dans le but d'essayer quel point était efficace dans le fractionnement par l'eau, 100 centimètres cubes de pétrole brut de poids spécifique 0,807 préalablement refroidi et filtré ont été mélangés à 1 000 grammes de terre et abandonnés pendant 24 heures, de l'eau fut alors ajoutée en faibles quantités et l'huile recueillie :

	Poids spécifique	Volume d'huile	Eau totale présente
A	0,8148	44 cent. cubes	500 cent. cubes
B	0 8139	278 »	650 »
C	0,816	211 »	800 »
D	0,820	84 »	950 »
E	0,8225	28 »	1 400 »
F	0,8245	28 »	2 750 »
		673 cent. cubes	

Les fractions ayant un volume suffisamment grand, furent alors mélangées à nouveau avec de la terre, et l'huile remplacée par l'eau ; 1 gramme de terre était employé pour chaque centimètre cube d'huile, la terre ayant été d'abord chauffée puis laissée refroidir :

B : 0,8139, 278 centimètres cubes abandonnée pendant 1,5 h.		
Poids spéc.	Huile	Eau en c. c.
0,8185	10	70
0,818	10	110
0,818	21	164
0,818	20	—
0,817	42	—
0,812	10	216
0,820	44	277
0,820	16	428
0,8215	20	686
	193	

C : 0,816, 211 centimètres cubes abandonnée pendant 6 heures		
Poids spéc.	Huile	Eau en c. c.
0,820	10	80
0,820	20	125
0,8195	72	950
0,820	30	410
0,820	10	588
	142	

D : 0,890, 84 centimètres cubes abandonnée pendant 2,5 h.		
Poids spéc.	Huile	Eau en c. c.
0,822	32	76
0,823	20	207
	52	

Il est clair que tandis que le pétrole est fractionné par simple mélange de l'huile avec la terre à foulon et déplacement de l'huile de la terre par l'eau, le fractionnement est bien moins complet que lorsqu'on emploie des tubes comme précédemment.

Il faut noter que bien que les fractions C et D du dernier tableau sont à peine séparées par traitement ultérieur par la terre et l'eau, le poids spécifique de toute l'huile recueillie est plus élevé que celui de l'huile employée, par exemple d'une huile C de poids spécifique 0,816 on n'obtient rien de plus léger que 0,8195, et d'une huile D de poids spécifique 0.820 rien de plus léger que 0,822.

Dans le but de déterminer si le poids spécifique de l'huile recueillie continuera à s'élever après que l'huile n'a pas été fractionnée davantage par traitement répété, 330 centimètres cubes de poids spécifique 0,891, obtenus en réunissant plusieurs produits d'un fractionnement de pétrole brut, furent mélangés à 330 grammes de terre, puis l'eau ajoutée :

	Poids spécifique	Volume d'huile	Eau présente
A	—	6 cent. cubes	64 cent. cubes
B	0,8215	50 »	0 »
C	—	12 »	214 »
D	0,821	60 »	270 »
E	0,821	82 »	413 »
F	0,8225	26 »	613 »
		236 cent. cubes	

75 centimètres cubes d'huile E de poids spécifique 0,821, furent de nouveau mélangés à 75 grammes de terre et 150 centimètres cubes d'eau ajoutés, on obtint 51 centimètres cubes d'huile de même poids spécifique, mais moins colorée, 50 centimètres cubes de cette dernière traitée par la terre et l'eau, donnèrent 34 centimètres cubes d'huile bien plus claire et toujours de même poids spécifique. Bien que deux tiers seulement de l'huile employée soient recueillis, quand l'huile est mêlée à la terre et déplacée par l'eau, cette perte ne modifie pas le poids spécifique de l'huile obtenue pour un ou deux traitements après les fractionnements. Après cela, l'huile recueillie a le même poids spécifique que l'huile employée.

Huile perdue dans la terre

Le total d'huile déplacé de la terre est environ deux tiers du volume employé,si l'on soumet la terre, dont l'eau a déplacé toute l'huile possible, à une pression de 200 tonnes par inch carré, on extrait beaucoup d'eau et peu d'huile. Si l'on chauffe ensuite à 165°, l'eau distille en quantité considérable, mais moins d'huile qu'on ne pourrait s'y attendre, par exemple de 75 grammes de terre contenant 25 centimètres cubes d'huile, 1 centimètre cube seulement sont recueillis. La terre fut enlevée du flacon et pulvérisée, elle était complètement sèche après qu'on eut cessé de chauffer.

Par extraction par l'éther, la terre donnait une solution ayant une coloration analogue à celle du pétrole primitif,l'extraction a été effectuée avec un Soxhlet et continuée jusqu'à ce que l'extrait soit incolore. Après évaporation de l'éther, il resta 8 centimètres cubes d'une huile lourde ayant la couleur du pétrole naturel. La pression, la chaleur, l'extraction par l'éther ne donnaient ensemble que la moitié de l'huile contenue par la terre.

La terre qui avait été employée une fois, fut mise à sécher pendant plusieurs semaines, à la température ambiante, jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute apparence d'humidité ; elle fut alors pulvérisée, passée au tamis et employée dans un tube avec du pétrole brut de poids spécifique 0,810 ; les résultats furent les suivants :

	Poids spécifique	Volume d'huile		
8 centimètres en haut	—	0 cent. cube		
8 autres centimètres	0,8284	10 cent. cubes		
18 »	0,8225	45 »	Terre employée	720 grammes
30 »	0,8143	60 »	Pétrole employé	740 c. c.
Reste	0,8155	80 »		
	0,8175	83 »		
	0,819	114 »		
		392 cent. cubes		

La première huile en haut du tube est évidemment absorbée par des corps lourds dans la terre, tandis que la première recueillie dissout des corps qui sont dans la terre, ce qui augmente son poids spécifique au delà de celui de la fraction suivante.

Afin de voir juste quel poids de terre était employé par rapport à ce qu'il avait retenu après une première expérience, 300 grammes de terre furent mélangés à 300 centimètres cubes de pétrole brut, et l'huile déplacée par l'eau. L'huile recueillie avait un volume de 205 centimètres cubes, et le poids de la terre après dessiccation pendant plusieurs semaines à la température ambiante, était de 347,5 gr. Ainsi 15 % du poids de la terre employée dans le tube, sont constitués par une matière solide retenue dans la première expérience.

Nous avons toujours chauffé la terre avant de nous en servir, croyant que le chauffage diminuerait la quantité d'huile perdue dans la terre, cette opération avait lieu ordinairement dans des bassines de fer placées sur un fourneau à gaz jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de geysers quand on remue. Un tube rempli de terre qui n'avait pas été chauffé, donna les résultats snivants avec un pétrole brut de poids spécifique 0,810 :

	Poids spécifique	Volume d'huile		
8 centimètres de haut	0,803	30 cent. cubes	Huile brute employée	930 c. c.
8 autres centimètres	0,8045	38 »	Terre employée	948 gr.
18 »	0,8103	85 »	Diamètre du tube de cinq pieds de long	1,25 inch
Reste	—	440 »	Durée nécessaire, à pression réduite	20 h.
		593 cent. cubes		

Dans le cas de fractionnement par l'eau seule avec de la terre non chauffée, 942 centimètres cubes d'huile ont été recueillis avec 500 centimètres cubes de pétrole brut. Des résultats obtenus à la fin de notre travail, indiquent que la perte d'huile, quand on emploie de la terre non chauffée est bien moindre qu'on ne le pense. L'avantage obtenu en chauffant ne vaut pas la peine qu'on se donne, et ce point doit être étudié avant d'entreprendre une recherche étendu sur ce sujet.

La terre, après avoir été chauffée, doit-être tout à fait refroidie avant d'être employée pour remplir les tubes, elle conserve sa chaleur pendant plusieurs jours, et si on s'en sert le même jour, il peut se

produire une contraction telle, que l'huile se mette à monter le long du tube, comme elle le ferait dans le vide.

La longueur des tubes employés était de cinq pieds et demi; un tube de neuf pieds fut maintenu pendant deux jours, sous une pression de 10 centimètres de mercure, et relié à la même pompe à mercure, en même temps que plusieurs des tubes précédents. L'huile fut amenée jusqu'à l'extrémité de ces derniers tubes, et ceux-ci furent remplacés, l'huile n'était montée que de 45 centimètres dans le grand tube, alors que pour cette seconde série l'ascension avait été complète. La pression n'avait pas pénétré à travers cette longueur de tube.

Un tube plus court, où la terre avait été tassée très fort, fut reliée à une pompe à vide à une extrémité, et à un manomètre à l'autre, le manomètre indiquait la pression pour une colonne de deux pieds mais pas pour une de quatre pieds quatre inches.

Essais avec d'autres terres

Une argile provenant de Topsham dans le Maine, donna des résultats, en ce qui concerne le fractionnement et la décoloration des termes les plus élevés ; le tableau suivant donne la comparaison avec la terre à foulon :

	Poids spécifique			Poids spécifique	
	Argile	Terre à foulon		Argile	Terre à foulon
8 cm. à l'extrémité supérieure.	0,799	0,793	30 autres centimètres	0,812	0,8092
8 autres centimètres	0,804	0,800	45 »	0,812	0,8112
8 »	0,810	0,806	Temps nécessaire	69 heures	76 heures
10 »	0,810	0,807	Poids spéc. du pétrole employé.	0,806	—

Ni la brique pilée, ni la terre n'ont permis le fractionnement. Une autre argile venant de Mea Point (Brunswick, Maine) permettait le fractionnement par l'eau. 400 grammes préalablement chauffés et tamisés ont été mélangés à 170 centimètres cubes de pétrole brut de poids spécifique 0,806 et abandonnés pendant 14 heures. De l'eau fut ajoutée, et les fractions suivantes obtenues :

Poids spécifique	Volume d'huile	Eau totale présente
0,8165	24 centimètres cubes	104 centimètres cubes
0,817	60 »	133 »
0,8188	20 »	234 »
—	6 »	374 »
	110 centimètres cubes	

La couleur avait à peine changé.

Résumé

1° Quand on laisse le pétrole s'élever dans un tube rempli de terre à foulon, il y a un fractionnement de l'huile, l'huile du haut ayant un poids spécifique plus faible que celle du bas ;

2° Quand on ajoute de l'eau à la terre, l'huile est déplacée, celle qui l'est au début a un poids spécifique plus faible que celle qui l'est ensuite ;

3° Quand on laisse le pétrole s'élever, dans un tube semblablement rempli, les hydrocarbures du groupe de la paraffine tendent à se réunir à la fraction la plus légère du haut, et les non saturés dans le bas ;

4° Chaque fois que l'huile est mélangée à de la terre à foulon, un tiers de l'huile reste dans la terre. Nous continuons ce travail avec différentes huiles, et nous proposons d'étudier un certain nombre de questions, qui se sont présentées d'elles-mêmes.

VARIA

La nitration graduelle de la cellulose et la dénitration des nitrates de cellulose par les mélanges d'acides sulfurique et azotique.

Par **MM. E. Berl** et **R. Klaye.**

(*Zeitschrift für das Gesamte Schiess-und Sprengstoffwesen*, **1907**, 403 à 406.)

Les premiers chercheurs qui se sont occupés de l'étude de la cellulose nitrée la considéraient comme un nitro composé ; en 1856, c'est-à-dire dix ans après la découverte du coton-poudre, Béchamp (1) conclut de ses recherches que le coton-poudre et le coton collodion devaient être des éthers azotiques de la cellulose : cette manière de voir est aujourd'hui la plus répandue ; il n'y a que quelques chercheurs isolés, comme Zacharias (2) et Justin-Mueller (3), qui, sans preuves expérimentales à l'appui, ne considèrent pas les nitrates de cellulose comme de vrais éthers azotiques de la cellulose, mais comme des composés d'absorption ; les raisons qu'ils donnent pour soutenir cette opinion sont si peu valables que l'on s'en tient à l'opinion autorisée de Béchamp et de la majorité des chercheurs, à savoir que ce sont de vrais éthers de la cellulose.

Dans ces derniers temps, malgré un grand nombre de recherches isolées, c'est à peine si quelque considération théorique nouvelle a été formulée sur le processus de la nitration de la cellulose par le mélange d'acides sulfurique et azotique et sur l'indépendance des propriétés des produits qui prennent naissance par rapport à la composition du mélange acide. Pourtant des recherches faites en ces dernières années ont essayé de prendre corps. C.-F. Cross, E.-J. Bevan et R.-L. Jenks (4) ne considèrent pas seulement l'action de l'acide sulfurique du mélange acide au cours de la nitration comme une déshydratation ; ils pensent aussi que le premier produit résultant de l'action du mélange acide est un éther mélangé, sulfurique et azotique, qui, par lavage, se transforme en un simple éther azotique par suite de la séparation de l'acide sulfurique combiné.

Les recherches de A. Saposchnikoff (5) sont de la plus grande importance pour la théorie de la nitration. Saposchnikoff détermine la pression de la vapeur d'acide azotique dans le mélange acide sulfurique-acide azotique-eau et la compare à la teneur en azote des nitrates qui prennent naissance ; par ces comparaisons, il arrive à la conclusion que la nitration ne se produit que quand l'acide azotique du mélange est soit à l'état d'hydrate AzO^3H sans eau, soit à l'état d'hydrate $AzO^3H + H^2O$. Il y a sans aucun doute une relation de dépendance entre les variations de la pression de la vapeur d'acide azotique et celles du degré de nitration des produits formés. On peut se faire une idée d'ensemble de ce qui se passe si, tout en envisageant l'influence de l'acide azotique on tient un plus grand compte de celle de l'acide sulfurique. A côté de l'action favorable à la nitration qu'exerce l'acide sulfurique, à savoir éliminer l'eau qui se forme dans les réactions et faciliter la combinaison du reste azotique par suite de la formation d'un éther sulfurique ou d'un éther sulfurique-azotique, il semble qu'il y ait une influence défavorable, à savoir la tendance qu'a l'éther nitrique formé à se saponifier. On fait un usage courant de la propriété qu'a l'acide sulfurique de saponifier les nitrates de cellulose dans le procédé de dosage de l'azote de Lunge (6) et cette propriété doit être mise à profit sans aucun doute quand on fait agir le mélange acide. Cette action de l'acide sulfurique (les ions H de l'acide azotique eux-mêmes agissent aussi de cette même façon) est cause que l'éthérification de la cellulose ne va pas jusqu'au maximum de substitution possible, c'est-à-dire jusqu'à la cellulose douze fois nitrée (teneur en azote 14,14 %) mais seulement jusqu'au voisinage de la cellulose onze fois nitrée (teneur en azote 13,47 %). On doit repousser comme invraisemblable l'hypothèse que la cause de l'éthérification incomplète est due à la faible stabilité des produits nitrés contenant plus de 13,5 % d'azote, instabilité en raison de laquelle ces composés seraient détruits lors du lavage. On pourrait peut-être faire cette supposition à cause de la rétrogradation de la teneur en azote (de 13,92 % à 13,50 %) des celluloses au maximum de nitration obtenues par Lunge et Bébié (7). Pour prouver cependant par l'expérience, la stabilité des celluloses fortement nitrées nous avons nitré de la cellulose d'après le procédé d'Hoitsema (8) au moyen d'anhydride azotique et nous avons analysé les produits obtenus après lavage l'eau chaude à immédiatement après séchage (I) et six mois après (II).

I. Analyse faite le 23 mars 1907 : 0,3002 gr. ont donné 66,42 c. c. d'AzO ; 1 gramme donne 221.25 c. c. AzO soit 13,86 % d'azote ;

---

(1) *Journ. f. prakt Chem.*, LXVIII, 51 (**1856**).
(2) *Z. f. Farben-und Textil. Chemie*, II, 238, (**1903**).
(3) *Revue générale de chimie pure et appliquée*, X, 263, (**1907**).
(4) *Ber.*, XXXIV, 2496 (**1901**).
(5) *Z. f. physikal. Chemie*, LXIX, 697 (**1904**) ; LI, 609 (**1905**) ; LIII, 225 (**1905**) ; *Zeits. f. das gesamte Schiess-und Sprengstoffmesen*, I, 543 (**1906**).
(6) Voir aussi le brevet allemand n° 175751 de la *Zentralstelle für wissentschaftlich-technische Untersuchungen*, concernant l'obtention de la dinitroglycérine en saponifiant partiellement la trinitroglycérine au moyen d'acide sulfurique à 70 %.
(7) *Z. f. angew. Chemie*, XIV, 513 (**1901**).
(8) *Z. f. angew. Chemie*, XI, 173, (**1898**).

II. Analyse faite le 24 septembre 1907 : 0,4374 gr. ont donné 96,72 c. c. d'AzO ; 1 gramme donne 221,12 c. c. AzO, soit 13,84 °/₀ d'azote.

On ne peut constater, comme on voit, aucune rétrogradation de la teneur en azote, et l'explication que le plus haut degré de nitration, qu'on puisse atteindre pratiquement à l'aide des mélanges acides correspond à la cellulose onze fois nitrée (relativement à $C^{24}H^{40}O^{20}$) ne vaut pas plus que celle de l'action saponifiante de l'acide sulfurique dans le mélange de nitration. Les résultats d'analyses qui précèdent montrent néanmoins que même l'action de l'acide azotique n'est pas négligeable ; l'eau formée par suite de la nitration de la cellulose par Az^2O^5 a donné de l'acide azotique avec l'anhydride azotique et il a suffi de cette faible quantité d'eau pour provoquer une saponification partielle et donner comme produit final, par suite de deux réactions en quelque sorte contraire : l'éthérification et la saponification, un corps qui ne contient que 13,86 °/₀ d'azote c'est-à-dire encore 0,3 °/₀ de moins que la teneur d'azote maxima théorique. C'est de la même façon qu'on doit envisager toute nitration de la cellulose par un mélange acide. Le degré de nitration des nitrates de cellulose qui prennent naissance ne dépend pas seulement de l'état de l'acide azotique dans le mélange nitrant, mais aussi de celui de l'acide sulfurique ; on en peut tirer l'explication suivante : les limites resserrées entre lesquelles peut varier la concentration de l'acide azotique dans le mélange nitrant, l'action de l'acide sulfurique favorable à la nitration, et l'action contraire, expliquent la très grande variation qu'on observe dans la composition et les propriétés des éthers nitriques de cellulose qui se forment.

Si nous attribuons la formation des nitrates de cellulose à une pure éthérification, à chaque mélange acide doit correspondre un nitrate de cellulose de composition déterminée, en supposant toutefois qu'un équilibre s'établisse entre les acides et les éthers formés. Par suite, si on considère le nombre des restes d'acide azotique combinés, on doit obtenir des produits de même composition que l'on parte de la cellulose ou de cellulose déjà nitrée, si on les traite avec le même mélange acide (pourvu naturellement que, à la fin de l'opération, la composition du mélange acide ne soit pas changée). Par suite, il doit être possible d'augmenter la nitration de produits peu nitrés et de diminuer celle de ceux qui le sont beaucoup [1]. Dans tous les cas, il doit s'établir un état d'équilibre qui est la résultante des actions nitrante et saponifiante du mélange acide donné. Partant de ces considérations, nous avons cherché à déterminer les rôles nitrant et dénitrant des mélanges acides et essayé de déterminer non seulement comment varie la composition des nitrates de cellulose avec la nitration et la dinitration, mais encore comment la viscosité et la solubilité dans le mélange alcool-éther est influencée. Les matières premières qui nous ont servi étaient d'une part de la cellulose dégraissée (A) d'autre part des nitrates de cellulose possédant les propriétés suivantes :

Nitrate de cellulose I. — Teneur en azote, 13,50 °/₀ ; Viscosité en solution dans l'acétone à 2 °/₀ (en valeur relative) ; 10 000 ; solubilité dans le mélange alcool-éther 1,2 °/₀.

Nitrate de cellulose II. — Teneur en azote 12,75 °/₀ ; Viscosité, 2 320 ; solubilité, 90 °/₀.

Nitrate de cellulose III. — Teneur en azote 10,93 °/₀ ; viscosité, 103 ; solubilité, 97,1 °/₀ et les mélanges acides suivants :

Mélange acide I. —	H^2O	11,50... °/₀	H^2SO^4... 43,62 °/₀	$HAzO^3$... 44,88 °/₀
» » *II.* —	H^2O	18,00... »	H^2SO^4... 40,42 »	$HAzO^3$... 41,64 »
» » *III.* —	H^2O	19,85... »	H^2SO^4... 39,51 »	$HAzO^3$... 40,64 »

La proportion du dérivé de la cellulose au mélange acide s'élevait à 1 : 80 de sorte que la modification du mélange acide, soit par suite de la formation de l'eau dans le cas de la nitration, soit par suite de la formation d'acide azotique dans le cas de la dénitration, est négligeable. Les viscosités sont exprimées par des nombres relatifs rapportés à la viscosité, prise égale à 10 000, de la cellulose à forte teneur en azote (13,50 °/₀) à 18°.

TABLEAU I

NITRATION DE LA CELLULOSE (A) ET DÉNITRATION DU NITRATE DE CELLULOSE (I) (Azote = 13,50 °/₀) AVEC LE MÉLANGE ACIDE (II) (Teneur en eau = 18,00 °/₀)

Température de la réaction ..	18°				40°				60°	
Durée de l'action (en heures).	24	92	168	336	4	6	24	48	1 1/2	3
a) *Teneur centésimale de l'azote dans le produit formé* (Matières premières)										
Cellulose (A)................	11,81	11,81	11,81	11,97	11,65	11,75	11,83	12,00	11,89	11,99
Nitrate de cellulose (I)....... (Az = 13,50 °/₀)	12,57	12,40	12,37	12,47	12,29	12,29	12,27	12,28	12,54	12,38
b) *Viscosité* (Matières premières)										
Cellulose (A)................	—	19	—	19	—	2,6	1,5	1,5	1,8	1,2
Nitrate de cellulose (I).......	2231	397	—	115	—	21,8	5,4	1,8	3,7	1,0
c) *Solubilité centésimale dans le mélange alcool-éther* (Matières premières)										
Cellulose (A)................	100	100	100	100	—	100	100	100	100	100
Nitrate de cellulose (I).......	21	63,6	—	95,5	—	65,7	68,5	70,6	63,7	73

(1) Voir le brevet allemand nº 46125 de H. de Chardonnet, relativement à la dénitration partielle de la pyroxyline en chauffant avec de l'acide azotique de densité 1,32.

TABLEAU II

Nitration de la cellulose (A) et dénitration du nitrate de cellulose (I) (Azote = 13,50 %) et du nitrate de cellulose (II) (Azote = 12,75 %) avec le mélange + acide (III) (Eau = 19,85 %)

Température de la réaction	18°		40°	
Durée de l'action (en heures)	24	115	6	24
a) Teneur centésimale en azote du produit formé (Matières premières)				
Cellulose (A)	10,61	10,71	10,70	10,70
Nitrate de cellulose (I) (Az = 13,50 %)	12,17	11,86	11,47	11,53
Nitrate de cellulose (II) (Az = 12,75 %)	11,64	11,50	11,22	11,21
b) Viscosité (Matières premières)				
Cellulose (A)	30,8	15,3	2,6	1,3
Nitrate de cellulose (I)	346	185,9	14,1	2,4
Nitrate de cellulose (II)	519	111,5	19,2	3,5

c) *Solubilité dans le mélange alcool-éther*

Les produits formés sont complètement solubles dans le mélange alcool-éther.

TABLEAU III

Nitration de la cellulose (A) du nitrate de cellulose (II) (Azote = 12,75 %) et du nitrate de cellulose (III) (Azote = 10,93 %) avec le mélange + acide (I) (Eau = 11,50 %)

Température de la réaction	18°			40°			60°	
Durée de l'action (en heures)	24	92	115	4	6	24	1	1 1/2
a) Teneur centésimale en azote des produits formés (Matières premières)								
Cellulose (A)	13,46	13,60	—	13,48	13,53	—	13,64	13,58
Nitrate de cellulose (II) (Az = 12,75)	13,48	13,60	—	13,43	13,58	—	13,42	13,58
Nitrate de cellulose (III) (Az = 10,93)	13,42	—	13,46	—	13,64	13,43	—	—
b) Viscosité (Matières premières)								
Cellulose (A)	10000	4030	—	885	279	—	—	27
Nitrate de cellulose (II)	—	1532	—	935	200	—	—	27
Nitrate de cellulose (III)	15,4	—	13,4	—	7,5	2	—	—
c) Solubilité centésimale dans le mélange alcool-éther (Matières premières)								
Cellulose (A)	1,2	1,4	—	3	2,4	—	—	3,75
Nitrate de cellulose (II)	—	1,3	—	4,6	3,2	—	—	5,4
Nitrate de cellulose (III)	9	—	8	—	13	10	—	—

Discussion du tableau I. — Les produits obtenus, d'une part par nitration de la cellulose, d'autre part par dénitration du nitrate de la cellulose (Azote = 13,50 %) ont des teneurs en azote qui diffèrent au moins de 0,3 %. Quand la durée de la nitration croît, la teneur en azote du nitrate qui se forme croît légèrement, celle du produit dénitré diminue légèrement. La cause à laquelle il faut attribuer la différence de teneur en azote doit être recherchée d'abord dans ce fait que, en plus des actions nitrante et dénitrante des mélanges acides, d'autre réactions secondaires se produisent qui donnent lieu à des modifications de la composition des mélanges acides, et aussi en ce que les fibres ne sont pas également attaquées. L'observation au microscope polarisant a permis de constater une destruction plus ou moins grande des fibres et, dans le produit de nitration de la cellulose, l'apparition d'une coloration grise régulière ; au contraire, pour les produits provenant de la dénitration, à côté d'une majorité de fibres colorées en gris, il y en avait d'autres qui, sur toute leur longueur, avaient conservé la couleur bleu d'acier de la matière première à haute teneur qui avait été employée. C'était là une preuve que les fibres n'avaient pas toutes subi également l'action saponifiante du mélange acide. Le plus petit nombre de ces fibres bleues correspondait au produit qui avait subi pendant 336 heures une longue dénitration à la température de 18° ; c'est le même qui montra la plus haute solubilité dans le mélange alcool-éther. Ces fibres, apparaissent en bleu d'acier au microscope polarisant, ont une haute teneur en azote et sont la cause de la haute valeur moyenne de la teneur en azote dans les résultats d'analyses. Les

nombres relatifs à la viscosité concordent avec ceux trouvés dans des recherches antérieures (1) et montre que la dépolymérisation de la molécule complexe, est provoquée aussi bien par la longue durée de la nitration que par une température élevée. De même, il y a simultanément transformation de la cellulose fortement nitrée (Azote = 13,5 %, viscosité = 10 000) en cellulose moins nitrée (Azote = 12,57 à 12,37 % viscosité 2 231-115) et diminution de la viscosité.

Alors que les produits formés par la nitration de la cellulose sont complètement solubles dans le mélange alcool-éther, la solubilité des produits obtenus par dénitration croît au fur et à mesure que la durée de la réaction augmente. Les chiffres les plus instructifs sont ceux que donne la température de réaction de 18°. A mesure que la viscosité diminue, la solubilité croît bien que la teneur en azote reste sensiblement la même, et il est facile de concevoir l'importance de ce fait. Le processus, de la dissolution des nitrates de cellulose dans le mélange alcool-éther peut être considéré aussi bien au point de vue chimique qu'au point de vue physique. La possibilité d'obtenir des composés acétyliques et éthériques qui sont solubles dans un excès de dissolvant et dont la formation est facilitée, d'après Bronnert (2), par l'addition de chlorure de calcium montre que la dissolution est de nature chimique. D'autre part, le fait que des nitrates de cellulose insolubles peuvent être amenés en solution par un abaissement de la température de dissolution (3) est compatible avec l'existence d'un gonflement et avec le fait que la solution qui se forme n'est pas une vraie solution, mais une pseudo-solution.

Le processus qui s'accomplit réellement au cours de la dissolution pourra être considéré soit comme une combinaison chimique résultant de l'attaque réciproque du dissolvant et de la substance à dissoudre, soit comme un gonflement de nature physique suivi de la formation d'une solution colloïdale. De plus, il doit d'abord s'être produit une décomposition des molécules complexes sans modification de la teneur en azote (qui se trouvent à la limite de la solubilité dans le mélange alcool-éther) et dont la solution dans l'acétone possède une grande viscosité.

Par un traitement subséquent par le mélange alcool-éther, la formation de composés acétylés a augmenté et le gonflement a été aussi facilité ; les deux phénomènes sont la cause de l'augmentation de solubilité dans le mélange alcool éther (4).

Il reste encore à expliquer ce fait étrange, qui frappe tout d'abord, que des nitrates de cellulose de même teneur en azote pour les produits à haute teneur en azote puissent être aussi bien solubles qu'insolubles pour des éthers azotiques ayant des grosseurs de molécules différentes.

Discussion du tableau II. — La discussion des résultats donnés dans le tableau II conduit à la même conclusion que pour le tableau I. Ici encore des nitrates de cellulose provenant de la nitration ou de la dénitration ont des teneurs en azote très différentes selon la température et la durée de la réaction. Plus la température de dénitration est élevée plus est grande la quantité d'azote éliminé à l'état d'acide azotique. Les nombres relatifs à la viscosité se comportent comme dans le tableau I. Une élévation de la température et une augmentation de la durée d'action du mélange acide provoquent de la même manière une diminution de la viscosité. La teneur en azote des produits formés, soit par nitration soit par dénitration, se trouve comprise dans les limites de celles du coton-collodion, complètement soluble dans le mélange alcool-éther, de sorte que dans tous les cas il se forme des produits entièrement solubles.

Discussion du tableau III. — Les essais du tableau III étaient consacrés à la nitration de la cellulose pure et à la nitration de celluloses partiellement nitrées. Les teneurs en azote des produits formés sont les mêmes à peu de chose près. Il a été plus facile d'obtenir le même état final par la nitration de la cellulose et des nitrates de cellulose que par la dénitration (5).

La légitimité des conclusions résultant de la discussion des tableaux I et II, en ce qui concerne la viscosité des produits obtenus, se trouve encore ici confirmée. Toute action d'un mélange acide est liée à une dépolymérisation qui a une plus faible importance avec l'emploi des mélanges acide pauvres en eau qu'avec celui des mélanges riches en eau. Ainsi par exemple, la viscosité de la solution du nitrate de cellulose II (Azote = 12,75 % ; viscosité, 2 320) traité pendant 6 heures à 40° par le mélange acide I (H^2O = 11,50 %) est encore de 200 unités, tandis que par un traitement de même durée à 40° par le mélange acide III (H^2O = 19,85 %) du nitrate de cellulose I (azote = 13,50) % ; viscosité = 10 000) la solution de même teneur du produit dénitré n'avait plus qu'une viscosité de 14 unités. Les nombres relatifs à la solubilité dans le mélange alcool-éther indiquent une forte rétrogradation par rapport aux nombres donnés pour les nitrates de cellulose II et III (à savoir 90 et 97 %). Par suite, la solubilité dans le mélange alcool-éther est indépendante du nombre des restes d'acide azotique, entrés en combinaison qui, du fait qu'ils se substituent aux groupes hydroxyles rendant capables la formation d'éthers, provoquent une diminution de la solubilité par suite d'une action chimique. Quoi qu'il en soit la solubilité du nitrate de cellulose III qui, primitivement était de 97 %, a atteint la valeur moyenne de 10 % par une augmentation de la nitration atteignant la valeur moyenne d'une teneur de 13,50 % d'azote. C'est un résultat assez inattendu qu'une solubilité aussi élevée pour un produit aussi fortement nitré. Ce résultat pourrait bien avoir pour raison la faible grosseur de molécule que révèlent les petits nombres trouvés pour la viscosité.

(1) Lunge. — *Z. f. angewandte Chem.*, XIX, 2051 (**1906**).

(2) Brevet allemand, n° 93009.

(3) Voyez Guttmann. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, XIII, 576 (**1894**). — Bernardou, *Smokeless powder*, p. 53.

(4) La preuve que le gonflement est favorisé par la dépolymérisation de molécules complexes est donnée par la grande solubilité qui est atteinte quand on a transformé la cellulose en dextrine, le nitrate de cellulose en nitrate de xyloïdine, l'amidon en amidon dit soluble (empois d'amidon).

(5) Silberrad. — *Journ. Chem. Soc.*, LXXXIX (**1906**), fait remarquer que la saponification du nitrate de cellulose par l'acide azotique dilué s'accomplit très lentement.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 22 février. — M. le Ministre de l'Instruction publique envoie ampliation du décret approuvant l'élection que l'Académie a faite de M. Jungfleisch pour occuper dans la section de chimie la place vacante par le décès de M. A. Ditte.

— Les ondes herziennes et l'équation de Fredholm. Note de M. Poincaré.

— Le sexe chez les oursins issus de la parthénogenèse expérimentale. Note de M. Yves Delage.

La parthénogenèse expérimentale peut chez les oursins donner des mâles.

— Sur les décharges électriques dans les champs magnétiques internes. Note de M. Going.

— L'Académie désigne M. Laveran pour la représenter au XVIe Congrès international de médecine qui se tiendra à Budapest du 29 août au 4 septembre 1909.

— Commissions des prix pour juger les concours de 1909 :

Zoologie : *Prix Savigny, Da Gama Machado, Cuvier.* — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Delage, Bouvier, Henneguy, Grandidier, Lannelongue, Roland Bonaparte.

Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Godard, du Baron Larrey, Bellion, Mège.* — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre, Chauveau, Perrier, Roux, Labbé, Henneguy.

Physiologie : *Prix Montyon (Physiologie expérimentale), Philipeaux, Lallemand, La Caze, Pourat.* — MM. Chauveau, Bouchard, d'Arsonval, Roux, Laveran, Dastre, Henneguy.

Prix Montyon (Statistique). — MM. de Freycinet, Haton de la Goupillière, Carnot, Rouché, Alfred Picard, Roland Bonaparte, Tannery.

Prix Binoux (Histoire des sciences). — MM. Bouquet de la Guye, Grandidier, Darboux, Poincaré, Guyon, Emile Picard, Tannery.

Médaille Arago, Médaille Lavoisier, Médaille Berthelot. — MM. Bouchard, Emile Picard, Darboux, Ph. van Tieghem.

Prix Gegner, Lannelongue, Trémont. — MM. Bouchard, Emile Picard, Darboux, Ph. van Tieghem, Maurice Lévy, Bornet.

Prix Wilde. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Troost, Poincaré, Emile Picard, Lippmann, Violle.

Prix Longchampt. — MM. Bouchard, Guignard, Roux, Prillieux, Laveran, Dastre, Mangin.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la chaire de physique appliquée aux sciences naturelles vacante au muséum par le décès de M. Henri Becquerel.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance. Trois volumes d'un *Recueil des Œuvres* de Léo Errera et une *Notice sur Léo Errera* par Léon Frédéricq et Jean Massart.

— Principes de géométrie projective intrinsèque. Note de M. A. Demoulin.

— Sur quelques figures déterminées par les éléments infiniment voisins d'une courbe gauche par M. B. Hostinsky.

— Application du théorème généralisé de Jacobi au problème de Jacobi-Lie. Note de M. Stekloff.

— La recherche des racines de certaines équations numériques transcendantes. Note de M. R. de Montessus.

— Sur la statique graphique de l'aéroplane. Note de M. Léon Lecornu.

— Force et puissance de propulsion des hélices aériennes. Note de M. René Arnoux.

Il résulte de cette note, qu'en général, on aura toujours avantage à employer des hélices de grand diamètre appuyant sur l'air par de grandes surfaces de pôles.

— Effets thermiques de l'arc musical ; fusion probable du carbone. Note de M. M. La Rosa.

Des recherches faites sur la transformation du spectre d'étincelle en celui d'arc et sur l'apparition en ce spectre de lignes d'étincelle l'auteur a pu conclure que le spectre d'étincelle correspond à un degré d'excitation plus grand que celui de l'arc et que l'élément fondamental qui détermine la structure spectrale est la *puissance moyenne dépensée dans l'unité de masse du gaz excité.* Ayant ainsi établi que dans l'arc musical quand la self-induction et la résistance du circuit dérivé sont très petites, on consomme une puissance moyenne *spécifique* plus grande que dans l'arc ordinaire, il est naturel de se demander si, en aucun degré plus élevé d'excitation lumineuse, on n'atteint une température plus élevée que celle de l'arc ordinaire, et partant des effets thermiques qu'on n'a pas pu obtenir avec celui-ci. De telles considérations ont conduit à essayer de fondre le carbone par l'arc musical. Or, les observations faites à ce sujet permettent de conclure que les parcelles de carbone rencontrées par la décharge intermittente atteignent l'état liquide et que, pour cela, la température de l'arc chantant, dans les conditions dans lesquelles il émet le spectre d'étincelle, est réellement plus élevée que celle de l'arc ordinaire.

— Sur la constitution des lignes souterraines qui amènent dans les grandes villes les circuits téléphoniques. Note de M. Devaux-Charbonnel.

— Sur l'existence d'électrons positifs dans les tubes à vide. Note de M. A. Dufour.

Le *faisceau déviable* attribué par M. Becquerel à des électrons positifs, est un *faisceau canal* produit dans des conditions qui diffèrent de celles dans lesquelles on se place d'habitude pour produire les rayons-canaux.

— Sur le poids atomique du potassium. Note de M. G.-D. Hinrichs.

Dans cette note M. Hinrichs discute l'opération exécutée par M. Lenher pour qui, dans la détermination du poids atomique du tellure est parti du bromotellurate de potassium qu'il chauffait dans un cou_

rant de chlore. M. Lenher a fait 16 déterminations très concordantes dont le rapport analytique moyen est 0,21760. Or, si l'on prend les valeurs absolues :

$$K = 39\frac{1}{8}; \qquad Cl = 35\frac{1}{2}; \qquad Br = 80; \qquad Te = 127\frac{1}{2}$$

le rapport atomique est :

$$R = \frac{2\,KCl}{K^2TeBr^6} = \frac{149,250}{685,750} = 0,21764.$$

Donc l'excès analytique est — 4, soit — 1 pour chacun des 4 éléments en première approximation. Cela donnera les écarts moyens des variations Δ du rapport atomique pour K, — 0,004 ; pour Cl — 0,003 ; pour Br + 0,005 ; pour Te + 0,033.

— Les valeurs absolues sont donc confirmées avec une pression de + 0,005 pour les éléments K, Cl, Br. On voit que la précision pour Te n'est que $\frac{d}{30}$ de l'unité, comme cela a été prévu. En définitive, le vrai poids atomique du potassium est donc $39\frac{1}{8}$ exactement.

— Réactions colorées des corps indoliques avec les sucres. Note de M. Julius Gnezda.

On chauffe jusqu'à vive ébullition 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse concentrée de glucose, on ajoute 2 gouttes de lessive de soude et aussitôt 6 à 10 milligrammes d'α-méthylindol sec. Après avoir bien réparti le méthylindol, de manière qu'il ne reste pas de gouttelettes huileuses en suspension, on attend 2 minutes et l'on refroidit brusquement. On ajoute alors 2 gouttes d'acide chlorhydrique fumant à 1,12 de densité (il est absolument nécessaire d'employer cet acide à ce titre) et quand le liquide est devenu pâle on ajoute encore 3 centimètres cubes de cet acide ou un peu plus. L'opération fournit un précipité de belle couleur verte ; on le recueille sur un filtre, le lave à l'eau et sèche dans le vide : le précipité est formé de deux corps verts lorsqu'on a opéré soigneusement et, en plus d'une résine si l'on a pris trop d'acide chlorhydrique. Tous les sucres qui renferment le groupe — CHO (ou un groupe cétonique qui, après oxydation, est transformé en — CHO) donnent la réaction : le groupe — CHO réagit sur le groupement méthinique = CH de 2 molécules d'α-méthylindol. Il faut remarquer que l'aldéhyde formique libre ne donne pas la réaction ; d'autre part, deux sucres tels que le glucose et l'arabinose, par exemple, peuvent se comporter différemment dans la réaction faite à chaud, il en résulte que la réaction n'est pas due seulement au groupe — CHO, ou à la coexistence de ce groupe avec le groupement terminal — CH^2OH qui est le même dans le glucose et l'arabinose. Il faut en conclure que les 3 ou 4 groupements intermédiaires — CHOH — restent dans le produit de la réaction liés au groupe — CHO.

Les produits avancés de l'action des alcalis sur les sucres ou les produits d'oxydation ne donnent pas la réaction.

Enfin si l'on applique la réaction aux autres méthylindols on remarque que le n-méthylindol fournit un précipité bleu azur, l'α-méthylindol un précipité vert et le β-méthylindol (skatol) un précipité brun.

— Sur les acides chloraliques. Note de M. Hanriot.

Les chloraloses, combinaisons du chloral avec différents sucres, sont représentés par des formules telles que les suivantes :

```
             CCl³                                          CCl³
              |                                              |
              CH                                             CH
              |                                              |
       O —/‾‾‾‾\— COH — CHOH — CH²OH             O —/‾‾‾‾\— COH — CH²OH
OH . CH —\____/— CH                      OH — CH —\____/— CH
              |        |                                  |       |
              CH  —  O                                    CH  —  O
```

Il se forme dans la réaction deux isomères différant par les positions des radicaux H et OH provenant du groupement aldéhydique du sucre.

Soumis à l'oxydation soit par le permanganate en liqueur acide, soit par l'acide nitrique de densité 1,2 ils donnent des acides qui ont conservé le groupement alcoolique mais ce dernier n'est pas éthérifiable. Lorsqu'on les traite par le chlorure d'acétyle et le chlorure de zinc, ils donnent une lactone. Il résulte de l'étude de ces acides les conclusions suivantes :

1° Seul le mannose fournit un produit d'oxydation en C^8 et qui est une lactone ;

2° Tous les autres chloraloses se transforment par oxydation en un acide chloralique en C^7 que le sucre dont ils dérivent soit un hexose ou un pentose. Les acides chloraliques doivent avoir comme consitution ;

```
             CCl³
              |
              CH
              |
      O —/‾‾‾‾\— CH — CO²H
  OHCH —\____/— CH
              |        |
              CH  —  O
```

3° Les acides β-glucochloralique et xylochloralique sont identiques entre eux. Il en est de même des acides galactochloralique et β-arabinochloralique.

— Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Méthode de préparation des acides cétoniques et des dicétones, par MM. E. Blaise et A. Kœhler.

La préparation des acides cétoniques s'opère de la façon suivante : on part d'un acide bibasique on le transforme en éther acide. Celui-ci est à son tour, transformé en chlorure-éther dont l'action sur un dérivé organométallique mixte du zinc conduit à un acide cétonique :

$$CO^2H - (CH^2)^{22} - CO^2H \longrightarrow CO^2C^2H^5 - (CH^2)^{12} - CO^2H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow - CO^2C^2H^5 - (CH^2)^{12} - COCl$$

$$CO^2C^2H^5 - (CH^2)^n - COCl + R - Zn - I = ZnICl + CO^2C^2H^5 - (CH^2)^n - CO - R.$$

Le meilleur agent pour transformer les éthers-acides en chlorures éthers est le chlorure de thioxyde. Le pentachlorure de phosphore détermine toujours une chloruration partielle de la chaîne carbonée.

La condensation des dichlorures avec les dérivés organométalliques du zinc donne des rendements qui varient de 75 à 90 %. La méthode est applicable depuis les acides de la série adipique et on l'a expérimenté jusqu'à l'acide azélaïque. Pour les acides succinique et glutanique et ceux appartenant à cette série, on ne peut l'employer, car dans ce cas les chlorures se comportent comme s'ils répondaient à peu près exclusivement à la forme dissymétrique et l'on obtient, comme produit principal les lactones γ et δ.

Si on part des dichlorures des acides bibasiques et si on les fait réagir sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc on obtient sans plus de difficulté les dicétones symétriques correspondantes.

— Sur la préparation des dérivés indazyliques au moyen des hydrazoïques orthocétoniques. Note de M. P. Carré.

Les hydrazoïques renfermant un groupe aldéhydique en position ortho se transforment en dérivés indazylique, comme l'a démontré Freundler. La réaction est-elle applicable aux hydrazoïques orthocétoniques :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO - R\\ AzH - AzH - R'\end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C - R\\ | \\ Az\end{matrix}\right\rangle Az - R'$$

C'est ce qui fait l'objet de cette note. Or les hydrazos et les azos orthocétoniques ne peuvent se préparer par les méthodes générales. On a pu arriver à préparer un azoïque orthocétonique l'orthoazobenzophénone par oxydation au moyen de l'acide chromique de l'o-azodiphénylméthane. La réduction de ce composé par le sulfure d'ammonium, ne conduit pas à l'hydrazoïque correspondant, mais au N-benzophénone-e-phénylindazol :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C - C^6H^5\\ | \\ Az\end{matrix}\right\rangle Az - C^6H^4 - CO - C^6H^5$$

— Sur la nature des composés cyanés des kirschs. Note de MM. Xavier Rocques et L. Lévy.

Il résulte de cette note :

1° Qu'une solution récente ou ancienne d'acide cyanhydrique dans l'alcool à 50° C. distille rapidement suivant une courbe continue et que l'acide cyanhydrique passe totalement dans les cinq premières fractions ;

2° Que, dans les kirschs vieux de deux ou trois ans, la courbe de distillation diffère beaucoup de la courbe de distillation d'une soiution d'acide cyanhydrique ; la courbe s'abaisse progressivement jusque vers la cinquième fraction, puis elle remonte et atteint un maximum vers la septième fraction ;

3° Dans les kirschs fraîchement distillés, la courbe diffère aussi de celle d'une solution d'acide cyanhydrique, puisque la neuvième fraction renferme encore une petite quantité de cet acide : mais les maxima observés dans les kirchs âgés sont remplacés par une partie de la courbe sensiblement parallèle à l'axe des abscisses ;

4° Qu'après la saponification des kirschs la courbe de distillation se rapproche de celle d'une solution d'acide cyanhydrique, sans toutefois lui être entièrement semblable ; dans tous les cas la partie maximum de la fin de la courbe disparaît.

Il paraît ressortir de ces expériences que l'acide cyanhydrique n'existe que partiellement à l'état libre dans les kirschs vieux de deux à trois ans et qu'une portion notable de cet acide est en combinaison avec des dérivés gras à poids moléculaire élevé.

— Coagulation du lait cru par la présure de Papayer (Cerica Papaya-L.). Note de M. C. Gerber.

La papayotine, présure du papayer, possède à l'égard des hautes températures une résistance aussi forte que celle qui a été signalée pour la diastase protéilytique du même végétal par Delezenne, Mouton et Pozerski ; cette résistance est supérieure à celle qui a été observée pour le suc présurant du murier de Chine et différencie nettement l'action présurante de la papayotine de la présure de Hansen et de la pepsine.

A l'inverse encore de ces deux dernières, la présure du Papayer caséifie le lait à 0°, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du chlorure de calcium.

Quelle que soit la température à laquelle se fait la caséification, il est habituel, d'observer avec la papayotine, une dérogation à la loi de proportionnalité inverse.

— Sur quelques propriétés nouvelles des oxydases du Russula Delica. Note de M. J. Wolff.

Les essais de Russula Delica ont vis-à-vis de la tyrosine et dans grand nombre de réactifs nou-

veaux des oxydases, leur maximum d'activité pour une réaction voisine de la neutralité à la phtaléine (contrairement à ce qui a lieu pour l'amylase du malt dans l'optimum, coïncide avec la neutralité à l'orangé). Lorsqu'on s'éloigne de cette neutralité dans un sens ou dans l'autre par addition d'alcali ou d'acide sulfurique, certaines réactions ne se font que très difficilement, surtout dans le cas d'addition d'acide.

Les propriétés colloïdales de l'amidon, en rapport avec sa constitution chimique. Note de M. Eugène Fouard.

La composition et la structure colloïdale de l'amidon peuvent être représentées de la façon suivante : la dissolution par la potasse ou par l'eau, dépend d'une hydrolyse réversible, dans laquelle la particule colloïdale, ou dissoute, est graduellement divisée en éléments plus simples jusqu'à l'unité, le maltose. L'amidon, espèce chimique unique est donc simplement le produit de condensation de degré variable et indéterminé du maltose, véritable noyau de cet hydrate de carbone.

— Sur maltoses du maïs. Note de M. Huerre.

— Digestion de mannanes et des galactanes. Note de MM. Bierry et J. Guaja.

— Sur une moisissure du tannage à l'huile. Note de M. André Piedallu.

Pendant l'opération du chamoisage, les huiles qui servent à tanner la peau subissent des transformations diverses. Plusieurs microbes ont été isolés des peaux en préparation. Au nombre des moisissures qui ont été mises en évidence se trouve un arcomycète le *monarcus purpureus* trouvé par Went dans l'Ang-quac substance importée de Chine et utilisée à Java pour colorer en rouge, diverses substances alimentaires. Celui qui fait l'objet de la présente note a été isolé de la peau en huile et des fonds de bidons d'huile dite du *Japon* extrait du *Clupanodon melanosticta*. Ce champignon acidifie les huiles, les épurant et les colore en brun plus ou ou moins foncé, il secrète une oxydase (coloration verte de l'artichaut et bleu de la teinture de gaïac).

— Composition et emplois de la pulpe de défibrage du Henequen. Note de MM. A. Hebert et F. Hein.

La culture du *Siral* ou *Henequen* (*Agave rigida Mill, var : Pisalana Perina*) Agave qui fournit la fibre textile communément désignée sous les mêmes vocable a fait la rapide fortune du Yucatan ; elle se propage activement dans diverses régions tropicales. Les feuilles charnues du siral traitées en vert par des défibreuses fournit la fibre textile et un sous produit de déchet dit pulpe de défibrage. L'abondance de ce sous produit encombrant, et jusqu'ici sans valeur, rend fort important la question de ses usages passibles, industriels et agricoles. Etant donnée la composition de cette pulpe qui contient de l'acide phosphorique, de la potasse, de la chaux et de l'azote en proportions assez élevées, le meilleur emploi que l'on pourrait en faire serait de l'utiliser comme engrais, seule ou mélangée a du fumier.

— Comparaison entre les débuts du développement d'une plante vivace et ceux d'une plante annuelle. Note de M. G. André.

— Sur une variété de fer organique végétal. Note de MM. Tabouriech et Saget.

La racine du *Rumen obtusifolius* contient un composé contenant du fer, du carbone, du phosphore, de l'azote de l'oxygène. Ce composé n'est pas une nucléine de Bunge puisqu'il est soluble dans l'alcool à 95° contenant 1 °/₀ d'acide chlorhydrique. Il semble contenir un hydrate de carbone, car après hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 10 °/₀ on obtient une liqueur réduisant la liqueur de Fehling.

— A propos de l'anatomie du thymus humain. Note de MM. Henri Rieffel et Jacques Le Mée.

— Structure histologique de la spermathèque des Blattes (Periplaneta orientalis L.). Note de M. L. Bordas.

— Danger du chloroforme. Incoagulabilité du sang, nécrose du foie concentrée à l'anesthésie chloroformique. Note de M. Doyon.

— Des mesures en d'Arsonvalisation. Note de M. E. Doumer.

— Traitement des radiotermites par l'étincelle de haute fréquence. Note de M. De Keating Hart.

— Centres diaphylactiques. Note de M. Pierre Bonnier.

— Sens de l'orientation et mémoire topographique de la Patelle. Note de M. H. Pieron.

— Etude sur la répartition géologique des Bryozoaires. Note de M. Ferdinand Canu.

— M. René Arnoux adresse une note intitulée : *Sur l'équilibre dynamique des aéroplanes.*

— M. Edmond Seux adresse une note intitulée : *Sur l'utilité du gouvernail de profondeur dans les aéroplanes.*

Séance du 1er mars. — M. Ed. Borinet fait hommage à l'Académie de *Papiers* de Bory de Saint-Vincent, correspondant, puis membre libre de l'Académie des sciences et de la *Correspondance* comprenant 77 pièces de Léon Dufour avec Bory de Saint-Vincent, du 24 novembre 1802 au 28 mai 1821.

Tous ces documents proviennent des papiers de Bory, achetés avec son herbier par G. Thuret.

— Sur l'effet présumé de la cristallisation pour modifier les propriétés de la solution d'un corps résultant de l'union directe de deux solutions. Note de M. D. Gernez.

Lorsqu'un corps composé provient de l'union directe de deux corps dissous, sa solution conserve-t-elle les mêmes propriétés, quand on l'examine immédiatement après le mélange des deux solutions et après avoir fait passer par l'état cristallisé le composé formé. Cette question avait été posée jadis par un chercheur ingénieux, qui avait opéré sur les tartrates alcalins dont les solutions sont susceptibles de donner des sels doubles magnifiquement cristallisés. L'auteur de ces recherches avait conclu d'une première série d'expériences que le fait pour les mélanges de deux tartrates (tartrates droits de sodium et d'ammonium) d'avoir cristallisé avait cimenté l'union des deux corps restés jusque-là à l'état de mélange et en avait fait un corps capable de se dissoudre dans l'eau sans perdre de son individualité, qui restait caractérisé par une action rotatoire plus petite que $\frac{1}{663}$ soit plus de 15 °/₀ de la valeur et celle qu'exerçait le liquide initial mixte.

Une autre expérience faite avec les tartrates droits de sodium et de potassium l'avait conduit à conclure que le fait, pour le mélange des deux tartrates, d'avoir pris la forme cristalline, par séparation du dissolvant, a constitué le sel double dans un état d'équilibre moléculaire assez stable pour persister même après sa dissolution et qui est caractérisé par un pouvoir rotatoire supérieur à celui du mélange des sels constituants.

Les nouvelles recherches entreprises sur ce sujet par M. Gernez l'ont conduit à ce résultat que l'influence présumée de la cristallisation pour déterminer un changement du pouvoir rotatoire du mélange des deux tartrates n'existe pas. L'influence d'une deuxième cristallisation subie par la solution déjà cristallisée est aussi nulle.

— Commissions de prix chargées de juger les concours de 1909.

Prix Saintour. — MM. Darboux, Poincaré, Zeiller, A. Lacroix, Douvillé, Roland Bonaparte, Wallerant.

Prix Jean-Jacques Berger. — MM. de Freycinet, Maurice Lévy, Darboux, Troost, Cailletet, Emile Picard, Alfred Picard.

Prix Pierson-Perrin. — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Lippmann, Amagat, Violle, Vieille, Villard.

Prix Parkin. — MM. Chauveau, Bouchard, Gautier, Michel Lévy, d'Arsonval, Roux, Dastre.

Commission du Prix Bordin. — Commission chargée de présenter une question de *Prix Bordin* (Sciences physiques) pour 1912. MM. Van Tieghem, Schlœsing, Troost, Bornet, Bouchard, Perrier, Michel Lévy.

— M. Armand Billon Laguerre demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui dans la séance du 7 janvier 1907 et inscrit sous le n° 7180. Ce pli est ouvert et contient une note intitulée : *Procédé Physico-Chimique de stérilisation à froid et à distance.*

— M. de Blaserna, président de l'Académie royale du Lincei, directrice de l'Association internationale pour la période triennale 1908 1910 fait savoir à l'Académie que le Comité de cette Association se réunira à Rome les 1er, 2 et 3 juin 1900 au Palais Corsini.

— M. le Ministre de l'Instruction Publique transmet à l'Académie l'invitation que lui a adressé le gouvernement anglais à se faire représenter au Congrès de Chimie appliquée qui se tiendra à Londres, du 27 mai au 2 juin 1909.

— MM. A. Gautier, Haller et H. Le Chatelier, délégués pour représenter l'Académie au Congrès, seront également désignés à M. le Ministre de l'Instruction Publique.

— M. le Secrétaire perpétuel signale les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Flore des Basses-Pyrénées*, par Jean Bergeret (1750-1813) augmentée par Eugène Bergert (1799-1868). Nouvelle édition, par Gaston Bergeret.

2° *Le Jurassique inférieur et moyen nord-est du bassin de Paris*, par M. Henri Joly.

3° Le tome XXI du *Bulletin de la Société d'Histoire naturelle* d'Autun.

— Sur la fonction monogène d'une variable hypercomplexe dans un groupe commutatif. Note de M. Léon Autonne.

— Sur l'hypothèse des électrons positifs. Réponse à une Note de M. A. Dufour. Note de M. Jean Becquerel.

Dans cette réponse, M. Becquerel fait remarquer que rien ne prouve que M. Dufour ait opéré dans les mêmes conditions que lui et que les effets étudiés par ce dernier soient les mêmes que ceux qu'il a observés.

En outre, il dit n'avoir pas la prétention d'admettre que l'hypothèse des électrons positifs soit nécessairement la seule susceptible de rendre compte de ses expériences. Il l'a préconisée, non pas à cause de l'expérience particulière dont il s'agit, mais surtout parce que cette hypothèse peut expliquer tout un ensemble de phénomènes magnéto optiques nouveaux et en même temps un grand nombre de faits anciennement connus (conductibilité électrique et thermique des métaux, phénomène de Hall).

— Volumes moléculaires densités et poids atomiques. Note de M. A. Leduc.

Contrairement à ce qui a été écrit par plusieurs auteurs, la méthode du volume moléculaire permet de déterminer les poids atomiques avec une grande précision et il importe peu qu'on opère sur des gaz quasi permanents (Az, AzO, CO, CH^4) ou très facilement liquéfiables (Az^2O etc. et même SO^2).

— Equilibres entre phases liquide et solide dans le mélange NaCl + H^2O. Fusion de la neige. Note de M. Camille Matignon.

Cette note a surtout pour objet le problème de la fusion de la glace au moyen du sel marin. Or, il résulte des recherches de M. Matignon que la quantité de sel ajouté à la neige pour l'amener à fusion augmente avec l'abaissement de température. Au-dessous de 21°3 il n'existe à l'état stable aucun mélange d'eau et de sel marin susceptible de rester liquide. On aurait avantage pour les températures inférieures à — 21° à employer le chlorure de calcium qui peut fondre une neige dont la température atteint jusqu'à — 55°.

— Détermination de quelques constantes physiques des peptones. Note de MM. Lamotte et A. Savès.

La densité d'une solution de peptones organiques se calcule en ajoutant à la densité de l'eau les chiffres obtenus en multipliant le nombre de grammes P dissous dans une quantité suffisante pour avoir 100 centimètres cubes par la constante 0,003637 :

$$D = 1 + P \times 0{,}003637.$$

Le point cryscopique A d'une solution de peptones trypsiques s'obtient en multipliant le nombre P de grammes dissous dans une quantité suffisante d'eau pour avoir 100 centimètres cubes par la constante 0,119 :

$$A = P \times 0{,}119.$$

L'indice de réfraction n d'une solution de peptones trypsiques s'obtient en multipliant le nombre P de grammes dissous dans quantité différente d'eau pour avoir 100 centimètres cubes par la constante 0,001869 :

$$n = P \times 0,001869.$$

— Action du gaz chlorhydrique sur le silicium amorphe. Note de MM. A. Besson et L. Fournier.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sur du silicium cristallisé ou sur certains siliciures métalliques, on obtient au rouge un liquide condensé formé en proportions variables suivant la matière première employée, de chlorure de silicium $SiCl^4$ et de silicichloroforme $SHCl^3$. Il pouvait paraître surprenant que la formation des composés hydrochlorés s'arrêtât à ce terme, d'autant plus que l'existence des deux autres composés SiH^2Cl^2 et SiH^3Cl pouvait être prévue par analogie avec les composés correspondants du carbone.

Ces composés cependant se forment par action du gaz chlorhydrique sur certaines variétés de silicium. L'emploi du silicium amorphe qui est la forme chimiquement la plus active montre que la nature du silicium employé joue un rôle important dans cette action de l'acide chlorhydrique.

Après plusieurs essais successifs, on est parvenu à isoler à l'état à peu près pur deux liquides distillant le premier à quelques degrés au-dessous de 0° (vers 10°) et correspondant à la composition SiH^3Cl, le second à quelques degrés au-dessus de 0° (vers + 12°) et ayant la composition SiH^2Cl^2. Ce sont des liquides incolores très mobiles, très dilatables, décomposables par l'eau et les alcalis avec un dégagement abondant d'hydrogène. Leurs vapeurs produisent avec l'air des mélanges détonants. Dans les produits non condensés on trouve de l'hydrogène mais pas de SiH^4.

— Sur les iridodisulfates ammoniacaux. Note de M. Marcel Delépine.

Par l'action de l'acide sulfurique bouillant sur un chloroiridate ou un chloroiridite en présence de sulfate d'ammonium, on obtient un sel vert et un sel brun olivâtre substances qu'il faut considérer comme des sels complexes iridosulfuriques.

On obtient trois sels ammoniacaux principaux :

(I) $$HO(H^2O)Ir(SO^4)^2(AzH^4)^{0,5}, H^{1,5}$$

en étoiles à trois branches ou en tétraèdres vert sombre ; ce sel, dissous dans l'eau, s'y dissocie en sel II ci-dessous et acide :

$$3(A)(AzH^4)^{0,5}, H^{1,5} \rightleftharpoons (A)(AzH^4)^{1,5}, H^{0,5} + 2(A)H^2.$$

A représente le complexe :

$$(HO)(H^2O)Ir(SO^4)^2.$$

(II) $$HO(H^2O)Ir(SO^4)^2(AzH^4)^{1,5}, H^{0,5}$$

sel en aiguilles fines vertes ou vert sombre solubles dans 210 parties d'eau à 16°. Ce sel se forme par dissociation hydrolytique du précédent ou bien en versant une solution aqueuse à $\frac{1}{60}$ d'un sel vert ammoniacal (plus acide) dans une solution de :

$$AzH^4Cl \quad \text{ou} \quad (AzH^4)^2SO^4$$

ou bien encore en précipitant par l'alcool ou en évaporant à froid sa propre solution additionnée d'autant d'acide sulfurique qu'il en faudrait pour enlever toute l'ammoniaque, etc. Cela démontre que, vis-à-vis de l'ammoniaque, l'acide iridosulfurique est plus fort que l'acide sulfurique étendu jusqu'à concurrence d'une teneur de $(AzH^4)^{1,5}$.

L'obtention du sel II constitue un fait entièrement intéressant ; voilà, en effet, un sel dont la formule, dans le mode parfois employé pour représenter les sels doubles serait :

$$(SO^4)^3Ir^2 + SO^4(AzH^4)^2 + AzH^3 + 4H^2O,$$

sel qui loin d'être basique, est un sel dans lequel l'ammoniaque est retenue au moins aussi fortement que du sulfate d'ammonium ; c'est la condamnation de toute représentation de l'ordre de celle qui vient d'être décrite. Le plus simple est de considérer l'acide iridosulfurique vert comme un *acide iridosulfurique* bibasique.

III) Mais cette formule ne suffit pas ; en effet, si l'on ajoute un excès d'ammoniaque à une solution verte, la teinte passe au rouge brun et il est facile par addition d'alcool (et d'un peu de AzHCl) de précipiter un sel brun olivâtre contenant :

$$Ir(OH)^2(SO^4)^2(AzH^4)\frac{1}{3}, H\frac{2}{3},$$

c'est-à-dire plus de $2AzH^4$ pour un atome d'iridium ; ce sel doit être considéré comme un sel de l'acide tribasique B.

On a donc les sels des acides iridosulfuriques A et B :

$$A\left[Ir \begin{matrix} H^2O.OH \\ SO^4 \\ SO^4 \end{matrix}\right]\begin{matrix} \\ H \\ H \end{matrix} \qquad B\left[Ir \begin{matrix} (OH)^2 \\ SO^4 \\ SO^4 \end{matrix}\right]\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$$

— Sur l'action de l'oxyde de carbone sur le chrome, le nickel, le manganèse, leurs oxydes, leurs alliages. Note de M. Georges Charpy.

Il a été démontré que l'action de l'oxyde de carbone sur le fer et ses oxydes était nettement réductrice et oxydante. Si l'on opère avec du nickel, du manganèse et du chrome on remarque que les mêmes phénomènes se passent cependant avec le nickel, l'oxydation est pratiquement nulle à 1000°, cependant il y a commencement de carburation du métal. Si on opère sur des aciers contenant des proportions peu élevées de chrome seul ou avec du nickel, l'action carburante de l'oxyde de fer sur le fer et son action oxydante sur le chrome, se produisent simultanément comme si les deux métaux étaient simplement juxtaposés.

— Recherches sur les gaz occlus dans quelques métaux usuels. Note de M. B. Delachenal.

1° *Aluminium* obtenu au moyen du fluorure double d'aluminium et de sodium contenait de l'hydrogène dans oxyde de carbone;

2° *Magnésium.* — On a trouvé de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone;

3° *Zinc.* — Contenait de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone de l'acide carbonique;

4° *Etain.* — Les gaz trouvés étaient formés d'hydrogène, méthane, oxyde de carbone et acide carbonique;

5° *Mousse de platine.* — Hydrogène, méthane, oxyde de carbone, acide carbonique et azote;

6° *Platine iridié.* — Mêmes gaz que dans la mousse de la platine mais en quantité un peu moindre et plus riches en hydrogène.

— Condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques. Note MM. A. Guyot et G. Esteva.

Bottinger a signalé le premier la condensation de l'acide mesoxalique avec le toluène en présence de l'acide sulfurique. Cette réaction semble générale et s'appliquer à tous les carbures aromatiques. En partant non de l'acide mais de ses éthers la réaction se passe très simplement. On a obtenu ainsi l'éther phényltartronique :

$$CO\begin{cases}CO^2R\\CO^2R\end{cases} + C^6H^6 = C^6H^5 - C\begin{cases}CO^2R\\OH\\CO^2R\end{cases}$$

en même temps il se produit un éther diphénylmalonique :

$$C^6H^5 - C\begin{cases}CO^2R\\OH\\CO^2R\end{cases} + C^6H^6 = H^2O + C^6H^5 - C\begin{cases}CO^2R\\C^6H^5\\CO^2R\end{cases}$$

Ce dernier produit est d'autant plus abondant qu'on a chauffé à une température plus élevée. L'emploi des éthers isonitrosomaloniques conduit aux mêmes résultats mais le rendement est très médiocre.

— Sur l'élatérine et quelques-uns de ses dérivés. Note de M. A. Berg.

L'auteur rappelle les recherches qu'il a faites sur l'élatérine et il fait remarquer que M. Hemmelmayr qui a étudié le même sujet a donné quelques résultats un peu discordants avec les siens. D'abord M. Hemmelmayr attribue à l'élatérine la formule $C^{24}H^{34}O^6 = 418$ au lieu de $C^{28}H^{38}O^7 = 487$. En saponifiant l'élatérine avec l'acide sulfurique M. Hemmelmayr a obtenu un dérivé qu'il désigne sous le nom d'*élatéridine* ce corps diffère de celui préparé par l'action des alcalis c'est plutôt une *anhydroélatéridine* de formule $C^{26}H^{36}O^6$. Enfin les dérivés bromés auxquels M. Hemmelmayr a eu recours pour déterminer le poids moléculaire de l'élatérine ne peuvent conduire à un bon résultat, car ils sont amorphes, et sont difficilement séparables les uns des autres.

— Action de la semicarbazide sur les aldéhydes chlorés. Note de M. André Kling.

Lorsqu'on fait réagir la semicarbazide sur le chloral anhydre il se produit une violente réaction en même teinte, il y a formation de substances résineuses. Si l'on emploie l'hydrate ou l'alcoolate de chloral en solution aqueuse ou alcoolique on obtient un corps cristallisé facilement décomposable lorsqu'on a fait bouillir avec de l'eau ou de l'alcool en donnant la semicarbazone glyoxylique de Bouveault. Le produit résultant de l'action de la semicarbazide sur l'hydrate de chloral a pour formule :

$$CCl^3CH\begin{cases}OH\\AzH - AzH - COAzH^2\end{cases}$$

et se transforme en :

$$\begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\!\!>C - CH = Az - AzHCO - AzH^2.$$

La semicarbazide agissant sur l'hydrate d'aldéhyde dichlorée donne la semicarbazine de cet aldéhyde qui a l'ébullition dans l'eau donne la semicarbazone du glyonal :

$$\begin{matrix}CH = Az - AzH - CO - AzH^2\\|\\CH = Az - AzH - CO - AzH^2\end{matrix}$$

décrite par Harries.

L'aldéhyde monochlorée donne aussi une semicarbazone qui se décompose en produits à point de fusion élevé.

— Nouvelles réactions très sensibles pour la recherche et l'identification de la glycérine. Note de M. Georges Denigès.

Ces réactions ne sont autres que celles indiquées précédemment au sujet de la dioxycétone. Il suffit de transformer la glycérine en dioxycétone par les halogènes et faire les réactions indiquées avec l'acide sulfurique au phénol ou un corps morpholique.

— Production expérimental et de tubercules blancs et de tubercules noirs à partir de graines de radis rose. Note de M. Marin MOLLIARD.

— Sur l'antagonisme du citrate trisodique et du calcium dans le fonctionnement du cœur et de son appareil nerveux modérateur. Note de MM. BUSQUET et V. PACHON.

— Marche de l'oxydation et de l'hydrolyse de l'amidon et de ses constituants sous l'action du peroxyde d'hydrogène. Note de Mme Z. GATIN GRUZEWSKA.

1° L'amylopectine et l'amylose, tout en appartenant au groupe amidon, présentent des différences nettes dans leur mode de transformation par les diastases et par H^2O^2. Tout se passe comme si l'attaque des micelles de l'amylopectine était simultanée alors que celles des micelles d'amylose est successive ;

2° L'amylose, ainsi que l'amylodextrine passe par le stade dextrine ;

3° Il est possible que dans la nature ces réactions puissent se produire avec d'autres peroxydes ce qui leur donnerait une grande importance biologique Il ne semble pas que l'auteur ait dosé l'acidité de l'eau oxygénée employée. Cela cependant parait important, car l'acide peut intervenir dans les réactions indiquées.

— Action de la lumière sur le lait bichromaté. Note de M. A. GASCARD.

Le lait bichromaté contenait $\frac{1}{1\,000}$ de bichromate est fortement altéré quand on le conserve à la lumière. Si, au contraire, il est à l'abri de la lumière son altération est moins grande (augmentation de l'acidité) et il peut être analysé.

— Stérilisation du lait par les rayons ultra-violets. Note de MM. Henri VICTOR et STODEL.

— Relations entre le mode de développement des tétracorallia et celui des hexacorallia. Note de M. L. FAUROT.

— Le volcan d'Eglazines (Aveyron). Note de M. G. FABRE.

Des constations faites sur la nature des terrains et leurs dispositions il semble logique de déduire l'historique suivant : Le canon était déjà creusé à la profondeur et avec les profils actuels, quand une violente explosion volcanique de gaz découpant dans les strates profondes du terrain jurassique une sorte de cheminée verticale ou *diatrème* amena au jour les produits divers de projection d'un magma basaltique. Ces produits échaffaudèrent un cône qui boucha la vallée jusqu'à mi-hauteur retenant ainsi les eaux du Tarn de façon à former une sorte de lac en amont. Ces eaux ne tardèrent pas à déborder de part et d'autre du cône volcanique devenu vite inactif ; elles l'entamèrent alors par une rapide dénudation, sorte de débâcle qui a laissé des traînées de débris anguleux roulés pêle-mêle avec des cailloux à 70 mètres de hauteur.

— Sur les modifications de la côte du Poitou ; comparaison avec d'autres points du littoral de l'Océan Atlantique. Note de M. WELSCH.

— Sur les variations de la répartition de la pression atmosphérique à la surface du globe. Note de M Henrik ARCTOWSKI.

— Lois de distribution de la température avec la hauteur aux diverses latitudes et suivant les régimes météorologiques différents. Note de M. TEISSERENC DE BORT.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 3 février 1909.

1. *Safranines. Sur quelques dérivés des* (—). Pli cacheté Gassmann N° 937, du 14 décembre 1896. Rapport de M. E. Nœlting. — Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité vote l'impression du pli Gassmann et du rapport de M. Nœlting.

2. *Indulines et rosindulines. Sur la formation des* (—) Pli cacheté Gassmann N° 938, du 14 décembre 1896. Rapport de M. E. Nœlting. — Le comité, approuvant les conclusions du rapporteur, décide la publication du pli cacheté N° 938, du 14 décembre 1896, suivi du rapport de M. Nœlting.

3. *Réserve blanche au prussiate rouge sous couleurs d'idanthrène, son association avec noir d'aniline.* Pli cacheté Raczkowski N° 1493, du 23 août 1904. — Le rapporteur, M. Battegay, conclut à l'insertion au Bulletin du pli N° 1493 de M. Ch. Raczkowski, suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Gros bleu indigo réserve sous rouge de paranitraniline.* Pli cacheté Syhra N° 1035, du 23 juin 1908. Rapport de M. A. Lipp. — Les détails de l'impression de l'indigo avec glucose et alcali comme réserve sous rouge de paranitraniline ainsi que celle des réserves jaunes et olives à base de chromate de plomb, donnés par M. N.-A. Syhra dans le pli cacheté N° 1035, du 23 juin 1898, sont décrits dans le brevet allemand N° 108504 de M. Gandourine, pris le 10 novembre 1898.

La date du dépôt du pli est antérieure à celle du brevet, ce qui établit la priorité de M. A.-N. Syhra, et le procédé était intéressant à l'époque où il a été déposé.

Depuis des fabrications plus avantageuses ont remplacé cette façon de travailler, et je vous propose donc le dépôt du pli N° 1035 aux archives et l'insertion du présent rapport au procès-verbal. — Adopté.

5. *Mordançage du coton par fixation de l'oxyde métallique au moyen d'un sulfure alcalin.* Pli cacheté Bontemps N° 896, du 12 juin 1896. Rapport de M. Alph. Brand. — Le rapporteur conclut aux dépôt du pli aux archives. Copie du rapport sera adressée à l'auteur dès que la Société industrielle aura connaissance de son adresse qu'elle n'a pu se procurer.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIIIe — Ire PARTIE

Livraison 810 — JUIN — Année 1909

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par M. A. Granger.

I. — Révélateurs.

La seule nouveauté qu'il y ait à enregistrer dans le courant de cette année est l'emploi du pyramidol (1).

Le *pyramidol Vindonissa* de la fabrique de produits chimiques de Brugg est une poudre blanche légère à faible odeur aromatique F. 135°. Il est relativement peu altérable. Sa solubilité dans l'eau est de 1,5 % à 12° et 10 % à 100°. La présence de sulfite ou de bisulfite n'accroît pas sensiblement sa solubilité qui est notablement plus grande dans les solutions d'acides ou dans les solutions de sulfite additionnées d'alcalis libres ou de sels à réaction franchement alcaline. Ce sel se dissout aisément dans l'alcool éthylique, l'éther, la glycérine, l'acétone ; il est pratiquement insoluble dans le chloroforme et dans le benzène.

Le pyramidol est le sulfate neutre de diparaphénylolamine :

```
 ┌        H   H              H   H        ┐2
 │        |   |              |   |        │
 │        C — C              C — C        │
 │ HO — C<       >C — Az — C<       >OH   │ H²SO⁴
 │        C — C        |     C — C        │
 │        |   |        |     |   |        │
 └        H   H        H     H   H        ┘
```

amine secondaire obtenue par réaction mutuelle, en vase clos à haute température et en présence d'agents déshydratants, de l'hydroquinone et du paramidophénol. Il donne au tournesol une réaction très faiblement acide et vis-à-vis de la phénolphtaléine aux solutions neutres de sulfites une réaction acide. Il neutralise les solutions étendues d'alcalis caustiques.

Les solutions aqueuses de pyramidol s'altèrent très rapidement à l'air en déposant des flocons bruns alors que les solutions additionnées de sulfite alcalin ou d'un acide sont pratiquement inaltérables. Les solutions de p ramidol dans les alcalis ou leurs succédanés s'altèrent presque instantanément à l'air mais la présence de sulfite, en proportion convenable, s'oppose à toute altération, même après un délai assez long. Il faut dans ce cas que la proportion d'alcali n'excède pas la dose correspondant à la libération de la base et à la saturation des groupes hydroxyles.

Les propriétés éminemment réductrices du pyramidol sont mises en évidence par la réduction à froid des sels solubles d'argent, surtout en solution alcaline, de permanganate de potassium et de la liqueur de Fehling à chaud.

Ce révélateur se rapproche du développateur à base du mélange d'hydroquinone et de métol aux points de vue de l'universalité de l'emploi, de l'élasticité, de la facilité de conservation et de l'aspect des images développées. Le pyramidol est en revanche incomparablement plus énergique aussi peut-il être employé en solutions beaucoup plus diluées. Il ne semble pas provoquer les effets physiologiques fâcheux que ressentent certains opérateurs après la manipulation des révélateurs au métol.

(1) *Bull. Soc. Franç. Phot.*, **1909**, 48.

A 1 % déjà le pyramidol peut fournir une image utilisable, mais après un temps fort long. L'addition de bisulfite ne paralyse pas l'action révélatrice mais la ralentit notablement.

En ajoutant au pyramidol en solution sulfitique des doses convenables d'alcalis ou de leurs succédanés on obtient des solutions révélatrices très énergiques. Lorsque la quantité de potasse ou soude caustiques correspond exactement à la libération de la diparaphénylolamine par saturation de l'acide sulfurique du pyramidol, le développement est à peine plus rapide et plus énergique que celui obtenu directement par dissolution du pyramidol dans une solution neutre de sulfite de sodium. Dès que la dose d'alcali est portée à la quantité correspondant à la saturation des groupes hydroxyles, on obtient un révélateur très énergique, d'action assez rapide, donnant des images très pures ; au delà de cette dose, l'addition de quantités croissantes d'alcali accroît quelque peu la rapidité du développement, mais aux dépens de la pureté des images et de la facilité de conservation des révélateurs ainsi préparés.

Avec les divers succédanés des alcalis on reconnaît de même l'existence d'une dose limite qu'il est sans intérêt pratique de dépasser, même dans le cas de clichés nettement sous-exposés.

Les divers révélateurs qu'on peut préparer sont sensibles à l'action des bromures, des citrates et de l'hyposulfite de sodium. Ce dernier retarde considérablement la venue de l'image, mais sans l'empêcher de se développer, même à dose suffisante pour fixer partiellement l'image. Il ne donne aucun voile dichroïque.

Pour le développement des plaques on suivra les formules suivantes :

A.	Sulfite de sodium anhydre	35 gr.
	Pyramidol Vindinossa	10 »
	Eau	1 000 »
B.	Carbonate de potasse sec	50 gr.
	Eau	1 000 »
C.	Potasse caustique	10 gr.
	Eau	1 000 »
D.	Phosphate trisodique	50 gr.
	Eau	1 000 »

On a ainsi de quoi composer trois sortes de révélateurs :

A	3 vol.	**A**	3 vol.	**A**	3 vol.
B	3 »	**C**	2 »	**D**	3 »

que l'on peut diluer d'eau suivant la rapidité désirée pour le développement.

Les plaques diapositives se révèlent bien avec la solution :

Solution **A**	30 centimètres cubes
Acétone	5 à 10 grammes
Bromure de potassium à 10 %	0,5 »
Eau	100 »

Le révélateur au pyramidol et à la potasse caustique employé avec les glaces à *tons noirs* se prête aisément à l'obtention des *tons chauds* par surexposition préalable en bain chargé de bromure tel que le suivant :

Solution **A**	45 c. c.
Solution **C**	15 »
Bromure d'ammonium à 10 %	0,5 à 1
Solution **D**	1 à 15
Eau	100 gr.

D.	Bromure d'ammonium	10 gr.
	Carbonate d'ammonium	5 »
	Eau	100 »

ou bien encore :

Solution **A**	45 centimètres cubes
Solution **C**	15 »
Bromure de potassium à 10 %	1 à 5 grammes
Eau	100 à 500 »

Les papiers aux sels d'argent à image latente s'accommodent très bien d'un bain tel que :

Solution **A**	30 centimètres cubes
Solution **D**	30 »
Bromure à 10 %	0,25-0,5 grammes
Eau	70 grammes

S'il s'agit de papiers aux sels d'argent à image apparente on pourra recourir à :

Pyramidol	10 grammes
Acide acétique cristallisable	10 centimètres cubes
Glycérine	400 »
Eau	600 grammes

On a des tons brun chaud que l'on peut garder tels quels ou modifier par passage en un bain de visage-fixage.

II. — Développement.

I. — MM. Lumière et A. Seyewetz ont tout d'abord étudié un mode de développement à l'acide pyrogallique permettant de corriger la surexposition et la sous-exposition.

Les auteurs ont indiqué récemment pour le développement des plaques autochromes une méthode de développement permettant de corriger la surexposition et d'améliorer les clichés sous-exposés.

Cette méthode est basée sur la variation de la durée du développement et de la quantité de solution alcaline ajoutée au révélateur, suivant le degré d'exposition de l'image.

On apprécie ce degré d'exposition d'après la durée d'apparition des premiers contours de l'image dans un révélateur ne renfermant qu'une très faible quantité d'alcali.

Leur méthode de développement diffère de celle de Watkins (1) par l'emploi d'une solution développatrice initiale renfermant une faible quantité d'alcali. Dans la méthode de Watkins qui utilise un développateur normal les temps nécessaires à l'apparition des images ne présentent entre eux que de faibles différences malgré des variations importantes des temps d'exposition. Il devient alors très difficile, sinon impossible, dans les cas de surexposition même faible, d'apprécier exactement la durée nécessaire à l'apparition des images parce que les nombres obtenus sont très voisins les uns des autres, malgré les écarts d'exposition.

En outre, la composition du bain étant constante, la durée du développement intervient seule pour permettre de corriger la surexposition ou la sous-exposition. Or, cet unique facteur est très insuffisant pour produire une correction convenable de l'exposition.

La méthode préconisée ayant donné des résultats très satisfaisants avec les plaques autochromes, on a cherché à la généraliser et à l'appliquer aux plaques ordinaires. Dans ce cas, l'emploi de l'ammoniaque n'est plus indispensable comme avec les plaques autochromes.

Nous avons alors utilisé comme alcali le carbonate de soude afin de supprimer les inconvénients habituels que présente l'emploi de l'ammoniaque.

Après de nombreux essais nous nous sommes arrêtés aux formules suivantes qui nous ont paru répondre aux desiderata du procédé :

A.	Eau	1000 c. c.
	Acide pyrogallique	30 »
	Bisulfite de soude (commercial)	10 »

B.	Eau	1000 c. c.
	Carbonate de soude anhydre	55 »
	Sulfite de soude anhydre	75 »
	Bromure de potassium	5 »

En prenant :

Solution A	10 centimètres cubes
Solution B	20 »

et :

Eau	90 centimètres cubes

on reconstitue le révélateur normal. C'est la formule qu'il conviendrait d'employer pour des clichés exactement exposés.

Afin d'accentuer les différences entre les durées d'apparition des images exposées pendant des temps variables, nous n'utilisons tout d'abord que la moitié de la quantité normale de solution alcaline B en préparant le mélange suivant :

Eau	90 centimètres cubes
Solution A	10 »
Solution B	10 »

Nous avons déterminé expérimentalement les proportions relatives des deux solutions A et B à utiliser ainsi que la durée du développement lorsqu'on s'adresse à des clichés dont les temps d'exposition sont des multiples ou des sous-multiples du temps de pose normal.

Les durées d'apparition de l'image étant variables avec la nature des plaques, nous les avons déterminées avec trois séries de plaques de sensibilité différente : plaques Lumière, étiquette bleue, plaques Lumière Σ, plaques Lumière, étiquette violette.

D'après le nombre de secondes compté jusqu'à l'apparition des premiers contours de l'image, on déduit les quantités de solution A ou B à ajouter au révélateur initial, ainsi que la durée du développement. Ces indications sont données dans le tableau suivant qui a été établi pour une température comprise entre 15 et 17° :

(1) *Bulletin de la Société belge de photographie*, **1898**, p. 197 ; *Anthony's Annual*, **1898**.

Durée d'apparition des premiers contours de l'image sans tenir compte des ciels (en minutes)		Temps de pose approximatif par rapport au temps de pose normal	Quantité de solution à rajouter aussitôt après l'apparition des premiers contours	Durée totale du développement y compris la durée d'apparition de l'image
Plaques Lumière étiquette bleue et plaques marque Σ	Plaques Lumière à étiquette violette			
2,25 à 2,40	1,55 à 2,5	8 fois normal	20 c. c. solution A	18
2,41 à 3,15	2,6 à 2,20	4 »	10 » A	18
3,16 à 3,30	2,21 à 2,45	2 »	Rien	15
3,31 à 3,50	2,45 à 3,10	Normal	10 c. c. solution B	12
3,51 à 4,15	3,10 à 3,40	$^1/_2$ normal	15 » B	13
Au-dessus de	4,15 à 3,40	$^1/_4$ »	20 » B	13

Pour une température supérieure à 17° ou inférieure à 15° on appliquera la règle de Houdaille (1).

Avec cette nouvelle méthode de développement il est possible de déterminer d'une façon très approchée le degré de sous-exposition ou de surexposition d'une image. Dans le cas de surexposition la correction qui peut résulter de la modification du révélateur au cours du développement est telle qu'on peut obtenir avec des clichés huit à dix fois surexposés des images présentant des contrastes presque aussi marqués qu'avec des clichés posés normalement.

II. — Les mêmes expérimentateurs après avoir étudié une précédente méthode rationnelle de développement à l'acide pyrogallique, dans laquelle la composition du révélateur peut être modifiée au cours de l'opération. suivant le degré d'exposition, et de manière à corriger dans une certaine mesure les erreurs d'appréciation des temps de pose (2), ont cherché à l'appliquer aux autres agents développateurs et tout d'abord au diamidophénol.

Avant de déterminer les formules à adopter, ils ont recherché les meilleurs moyens d'améliorer les images surexposées et sous-exposées.

Si l'on consulte sur ce point les publications de divers auteurs, on trouve des avis qui paraissent souvent contradictoires. Quelques expérimentateurs affirment, en effet, par exemple, que l'addition de sulfite au révélateur, en accélérant le développement, favorise l'apparition des détails dans les ombres et tend à donner des images grises comme celles qui résultent de l'addition d'alcali aux révélateurs alcalins. C'est pour cette raison qu'ils recommandent d'ajouter un excès de sulfite au révélateur pour améliorer les clichés sous-exposés.

D'autres auteurs, au contraire, contestent cette action du sulfite et prétendent que le meilleur moyen pour obtenir des clichés peu contrastés, consiste à diluer convenablement le révélateur normal.

Les opinions des auteurs qui se sont occupés de la question sont également partagées en ce qui concerne le procédé à employer pour augmenter les contrastes et pour corriger la surexposition, mais on s'accorde à reconnaître que les bromures alcalins n'ont qu'une action très faible sur le développement au diamidophénol et qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour corriger la surexposition.

Depuis que l'emploi du développement acide au diamidophénol a été indiqué, on considère généralement que le bisulfite de soude constitue dans ce développement un retardateur beaucoup plus efficace que les bromures alcalins.

Afin de chercher à élucider ces divers points et à déterminer quels sont les meilleurs moyens pour diminuer les contrastes ou pour les augmenter, ils ont procédé aux essais suivants :

Des plaques ont été exposées dans des conditions identiques sous le sensitomètre de Chapmann Jones, et pendant un temps assez court pour éviter la solarisation. Ces plaques ont été développées comparativement avec un révélateur normal au diamidophénol ayant la composition suivante :

Eau	1000 centimètres cubes
Diamidophénol (chlorhydrate)........................	5 grammes
Sulfite de soude anhydre	30 »

et avec une série de révélateurs préparés comme suit, à partir de cette solution normale :

1° En l'additionnant de quantités croissantes de sulfite de soude jusqu'à saturation ;

2° En le diluant avec des proportions croissantes d'eau ;

3° En le diluant avec une solution de sulfite renfermant des quantités de plus en plus grandes de sulfite ;

4° En lui ajoutant des proportions croissantes de bromure de potassium ;

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, **1904**, p. 97. Ajouter ou retrancher à la durée du développement qui correspond à la température de 15° prise pour unité, 5 % par degré d'écart.

(2) *Bulletin de la Société française de photographie*, décembre **1908**.

5° En remplaçant le bromure de potassium par le bisulfite de soude ;

6° En ajoutant à la fois du bromure de potassium et du bisulfite de soude.

Dans tous les essais on a poussé le développement jusqu'à l'apparition, avec une égale intensité, du même numéro de l'échelle sensitométrique.

On a alors comparé les intensités et les contrastes des différentes images obtenues dans de telles conditions et avec les divers révélateurs indiqués plus haut.

Voici quels ont été les résultats de ces comparaisons :

Correction de la sous-exposition. — Les essais précédents nous ont montré qu'on peut, dans le cas de sous-exposition, diminuer l'effet trop heurté que donne le révélateur normal, en s'adressant aux moyens suivants :

a) *En augmentant la dilution du révélateur de* 3 *à* 4 *volumes d'eau pour* 1 *volume de révélateur normal ;*

b) *Par addition dans le révélateur d'une solution de sulfite de soude concentrée ;*

c) *En diluant* 1 *volume de révélateur avec* 3 *volumes d'une solution de sulfite à* 5 % [1].

Des trois moyens précédents, c'est le dernier qui paraît donner les images les moins contrastées mais avec une tendance au voile. Par la dilution du bain ou par l'addition de sulfite, les phototypes sont exempts de voile.

Si l'on veut diminuer beaucoup les contrastes et obtenir le maximum de détails dans les ombres, il est avantageux d'additionner 1 volume de révélateur normal de 3 volumes d'une solution de sulfite à 5 %, ce qui revient à employer un révélateur ayant la composition suivante :

Eau	1000 centimètres cubes
Diamidophénol	1,25 gr.
Sulfite de soude anhydre	45 grammes

Malgré la faible teneur en diamidophénol de ce révélateur, la durée du développement ne se trouve pas notablement augmentée à cause de sa forte teneur en sulfite.

Correction de la surexposition. — D'après les expériences, on peut augmenter les contrastes des images surexposées, mais seulement dans d'assez faibles limites, en ajoutant au révélateur l'un des trois retardateurs suivants :

A..............	Bromure de potassium.
B..............	Bisulfite de soude.
C..............	Diamidophénol (chlorhydrate).

C'est par addition de bromure de potassium à raison de 5 grammes pour 1 litre de révélateur normal, que nous avons obtenu les contrastes les plus marqués. Au delà de cette quantité, les contrastes n'augmentent plus, mais la durée du développement devient de plus en plus longue.

L'action du bisulfite de soude, contrairement à ce que l'on a indiqué jusqu'ici, est notablement moins efficace que celle du bromure de potassium. Le bisulfite de soude retarde la durée du développement, mais il n'augmente les contrastes que dans de très faibles proportions.

Enfin l'addition de diamidophénol donne sensiblement les mêmes résultats.

*
* *

Il était nécessaire de faire, au préalable, les observations précédentes, pour rechercher s'il était possible d'établir une méthode rationnelle de développement au diamidophénol en utilisant deux solutions dont les proportions relatives seraient déterminées au cours même de l'opération et suivant le degré d'exposition. Dans ce but, nous avons opéré sur des plaques ayant été exposées pendant des temps très différents : pose normale, poses deux fois, quatre fois et huit fois plus longues que la pose normale, d'une part ; poses deux fois et quatre fois plus courtes que la pose normale, d'autre part. Nous avons reconnu que les durées d'apparition des images pour des temps de pose variables sont très voisines les unes des autres, même si l'on opère avec des solutions très diluées. On ne peut donc pas pratiquement évaluer ainsi le degré d'exposition et par suite corriger d'une manière certaine les erreurs d'exposition.

En résumé, si les expériences précédentes montrent l'impossibilité d'appliquer au diamidophénol la méthode de développement préconisée pour l'acide pyrogallique [2], elles permettent néanmoins de fixer les points suivants relatifs à la correction des temps de pose :

1° *Dans le cas de développement au diamidophénol, on peut diminuer les contrastes et par suite améliorer les clichés sous-exposés, soit en diluant le révélateur* (1 *partie de révélateur normal pour* 3 *parties d'eau*), *soit en augmentant la quantité de sulfite de soude dans le révélateur, soit enfin en diluant le révélateur avec une solution de sulfite au lieu d'employer de*

---

(1) Nota. - L'élévation de la température du bain de développement qui produit avec certains révélateurs une diminution notable des contrastes, est, à ce point de vue, sans action appréciable sur le révélateur au diamidophénol. Le seul effet produit par l'élévation de la température est l'accélération du développement et la production du voile.

(2) *Bulletin de la Société française de photographie* (décembre **1908**).

l'eau seule. Ce dernier moyen est le plus efficace. On emploie pour 1 partie de révélateur normal, 3 parties de sulfite de soude anhydre à 5 %;

2° Le meilleur moyen d'augmenter les contrastes, et par suite de corriger la surexposition, ne consiste pas, comme on le croyait jusqu'ici, à ajouter du bisulfite de soude, mais bien du bromure de potassium à raison de 0,5 gr. pour 100 centimètres cubes de révélateur normal.

Toutefois les corrections que l'on obtient ainsi sont notablement moins marquées que celles que l'on peut obtenir avec le révélateur à l'acide pyrogallique employé comme nous l'avons précédemment indiqué.

III. — Procédés négatifs.

Plaques simplex. — La maison Lumière et ses fils avait déjà fabriqué des plaques anti-halo mais ces dernières avaient l'inconvénient de nécessiter pour leur décoloration un bain spécial. Les plaques *simplex* qui se font en émulsion rapide et émulsion orthochromatique n'ont pas cet inconvénient, elles se décolorent dans le bain d'hyposulfite de sodium, à la condition que celui-ci soit franchement acidifié par le bisulfite de sodium et frais.

Plaques ultra-rapides — Les plaques ultra-rapides de la maison A. Lumière et ses fils ont une étiquette violette. Elles sont sept fois plus rapides que les plaques étiquette bleue et trois fois plus sensibles que les plaques Σ. Leur grain est très fin et leur résistance au voile considérable.

Les plaques étiquette rouge *As de trèfle* sont à placer également dans la catégorie des plaques ultra-rapides; elles marquent 18 à 19° au sensitomètre Scheiner.

Bloc-Film. — La Maison A. Lumière et ses fils vient de créer un magasin à pellicules très pratique dit *bloc-film*. Il présente sur les dispositifs similaires des avantages considérables :

Le *bloc-film* se compose d'une légère boîte de carton rigide complètement étanche renfermant une feuille de papier noir formant rideau et 12 pellicules plates superposées dont le côté non sensible est revêtu d'une couche colorée inactinique. Le tout est maintenu dans une planité parfaite au moyen d'une cloison à ressorts, dont le rebord supérieur est cintré de manière à faciliter l'escamotage des pellicules. La boîte et son couvercle sont réunis au moyen d'une bande de papier noir collée sur les bords pour assurer l'étanchéité.

Ce magasin est formé de deux compartiments, dont l'un est occupé par les pellicules non impressionnées et dont l'autre sert à recevoir ces mêmes pellicules au fur et à mesure de leur exposition. Pour permettre de faire passer successivement les films d'un compartiment dans l'autre, on a fixé à leur bord supérieur des rubans de papier noir émaillé très résistants, d'inégale longueur, qui viennent déborder à quelques centimètres du magasin de manière à être saisis très facilement pour la manœuvre.

Le *bloc-film* étant placé dans un adapteur dont le volet est fermé, déchirer l'étiquette de sûreté qui maintient le rid au cadre de la boîte, puis tirer le premier ruban, c'est-à-dire le plus long. Cette action a pour effet d'escamoter le rideau de papier noir et de démasquer ainsi la première pellicule qui est prête à être impressionnée. A ce moment, placer l'adapteur dans l'appareil photographique et ouvrir son volet. Une fois la pellicule impressionnée, l'escamoter en tirant *doucement et à fond* le ruban correspondant et ainsi de suite. Les pellicules exposées viennent se placer successivement dans le compartiment arrière où elles sont maintenues par des ressorts qui continuent ainsi à exercer une pression constante sur les films non exposés. Lorsque la dernière pellicule a été exposée et escamotée, la cloison vient prendre la place du rideau et obturer le magasin qui peut être alors retiré *en plein jour*.

Après impression de tout ou partie des pellicules, il faut emporter l'adapteur chargé dans la chambre noire, puis retirer le *bloc-film*.

IV. — Procédés positifs.

1° Papiers à image visible.

Papier Actinos. — Nous avons déjà fait connaître en temps et lieu ce papier. La maison Lumière et ses fils qui le fabrique au lieu de le préparer sur papier uni ou vergé le produit maintenant mat. Les épreuves gagnent d'une manière très appréciable sur ce nouveau support.

Papier Cello. — Les mêmes fabricants préparent sous le nom de papier *Cello* un produit à couche de celloïdine donnant une grande finesse et des épreuves bien en valeur.

L'image tirée au châssis-presse est lavée à l'eau 3 à 4 minutes puis virée à l'or, lavée encore une fois, mais sommairement, et virée au platine. Après un nouveau lavage de 10 minutes, les épreuves sont fixées à l'hyposulfite.

Papier Néos. — Le succès obtenu dans ces dernières années par les papiers mats tient à ce que ces papiers permettent d'obtenir des épreuves qui se rapprochent, par l'aspect, des dessins faits à la main ou des gravures.

Mais les papiers mats ordinaires possèdent en général un aspect lisse ou ciré dû a la couche

sensible qu'ils portent et qui trahit toujours l'origine photographique de cette surface, si mate soit-elle.

La Société Lumière a cherché à supprimer cet inconvénient des papiers mats et elle à mis en vente récemment, sous le nom de « Papiers Néos », des papiers nouveaux dans lequels la couche sensible est complètement invisible. Le grain du papier, sa teinte, sont ainsi entièrement respectés et les épreuves présentent un aspect de gravure qui n'a plus rien de « photographique ».

Les papiers Néos sont à noircissement direct et ils sont spécialement destinés à être virés au Platine pour obtenir des tons noirs. Par virage à l'or ou par virage et fixage combinés, ces papiers donnent aussi des tons sépia, pourpre, bruns, violets, du plus artistique effet.

De très beaux résultats sont obtenus avec les papiers Néos en effectuant le tirage du cliché sous une cache de papier noir destiné à laisser sur la feuille sensible de grandes marges blanches. Dans ce but le papier Néos est préparé sur un support épais et les épreuves peuvent ainsi être conservées sans montage sur carton ou bristol.

Les papiers Néos sont préparés dans les variétés suivantes :

Néos N° **1**	Papier mince à surface lisse.
Néos N° **2**	Papier fort à surface lisse.
Néos N° **3**	Papier fort à gros grain.

En dehors de ces trois qualités dont la teinte est blanche, les n°s 1 et 3 sont préparés sur papier teinte « antique » qui donne aux épreuves l'aspect de vieilles gravures.

Les clichés un peu vigoureux et nerveux, sans être durs, conviennent le mieux au tirage des papiers Néos.

Les papiers Néos peuvent être traités par virage et fixage séparés ou combinés.

1° *Virage et fixage séparés :*

Bain d'or		Bain de platine	
Eau	100 c. c.	Eau	1000 c. c.
Borax pulvérisé	1 gr.	Acide citrique cristallisé	20 gr.
Chlorure d'or	1 à 3 c. c.	Chloroplatinite de potassium	1 »

Nota. — Le mélange de la solution de chlorure d'or à la solution de borax doit être fait un quart d'heure environ avant l'emploi.

Le bain de platine peut au contraire être préparé à l'avance.

Au sortir du châssis-presse, les épreuves sont lavées pendant 10 minutes à l'eau courante.

Pour tons sépia et tons bruns, virer à l'or seulement dans un bain renfermant 3 centimètres cubes de chlorure d'or pour 100 centimètres cubes de solution de borax. Fixer ensuite dans une solution d'hyposulfite à 10 %, pendant 10 minutes.

Pour tons noirs, virer dans le bain d'or à 1 centimètre cube de chlorure d'or jusqu'à ce que l'épreuve commence à changer de couleur, laver quelques instants dans l'eau courante et continuer le virage dans le bain de platine jusqu'au ton voulu.

Laver 10 minutes à l'eau courante et fixer dans l'hyposulfite à 10 % pendant 10 minutes.

Terminer par le lavage habituel.

2° *Virage-fixage combinés :*

Les épreuves, sommairement lavées au sortir du châssis-presse, sont traitées dans le bain de virage-fixage combinés des papiers au citrate dont formule ci-après :

Eau bouillante	1000 centimètres cubes
Hyposulfite de soude cristallisé	250 grammes
Alun ordinaire cristallisé	15 »

Filtrer la solution refroidie et ajouter 2 grammes d'acétate de plomb dissous dans un peu d'eau distillée.

Pour l'usage, ajouter à 1 litre de cette solution 60 centimètres cubes de solution de chlorure d'or à 1 %. Préparer ce mélange au moins 24 heures à l'avance.

Aussitôt obtenu le ton recherché, les épreuves sont sorties de ce bain et mises à laver comme d'habitude.

2° Papiers par développement.

Papier au charbon et au bromure. — Le Dr E. Stenger a décrit un papier de cet ordre fabriqué par la « Neue photographische Gesellschaft de Berlin » [1].

Une émulsion au gélatino-bromure est additionnée d'un pigment. Après exposition et développement on la trempe dans une solution de bichromate. L'argent réduit le bichromate et détermine l'insolubilisation de la gélatine aux places où a eu lieu la réduction. En lavant à l'eau chaude la gélatine contenant le pigment reste adhérente au papier aux endroits correspondant aux noirs de l'image et l'on a ainsi une image pigmentaire. Ce papier à l'avantage d'offrir sur le papier au charbon une grande sensibilité.

(1) *Der Atelier der Photographen*, **1908**.

Le tirage se fait à la lumière artificielle et le développement doit se poursuivre un temps déterminé, car l'image est très peu visible, même par transparence, surtout avec des papiers contenant un pigment de couleur foncée.

Le développement s'opère à l'oxalate ferreux, puis l'on passe dans un bain clarifiant d'acide acétique à 1 %. Après un lavage de 10 à 15 minutes et à partir de ce moment on peut travailler à la lumière, on passe 5 minutes dans le bain suivant :

Alun	10 grammes
Bichromate de potassium	40 »
Eau	1000 »

Il n'y a plus qu'à laver et opérer le transfert comme d'habitude.

Papier au phosphate d'argent. — Malgré les efforts et les recherches de divers fabricants les émulsions au phosphate d'argent semblaient ne jamais devoir entrer dans la pratique. York Schwartz a observé dans la suite de ses essais qu'en émulsionnant une solution de phosphate d'argent dans la gélatine, en présence de chlorate et de citrate d'argent, on obtient une image suffisamment intense et vigoureuse. Il recommande d'employer :

A.	Gélatine	10,5 grammes
	Eau	80 centimètres cubes
B.	Phosphate de sodium	1,9 gramme
	Chlorate de potassium	0,6 »
	Citrate neutre de potassium	1,7 »
	Acide citrique	0,4 »
	Eau	40 centimètres cubes
C.	Azotate d'argent	5,2 grammes
	Eau	10 centimètres cubes

On mélange A et B, rince avec 10 centimètres cubes d'eau distillée, puis ajoute C par petites quantités en agitant fortement. Les proportions indiquées ici sont choisies de sorte qu'il n'y ait pas d'azotate d'argent libre.

Les papiers ainsi préparés se conservent d'une façon remarquable : on peut les virer à l'or et au platine. Ils fournissent ainsi une gamme de tons très variés.

Ces papiers ont une particularité qui peut les rendre très utiles pour le tirage des clichés très denses et dans tous les cas où il importe d'obtenir très rapidement des photocopies par un procédé autre que le gélatino-bromure d'argent. Il n'est pas nécessaire d'impressionner le papier au phosphate d'argent jusqu'à obtention d'une image normale ; on peut se contenter de laisser le châssis exposé à la lumière pendant 30 ou 40 secondes et développer ensuite l'image jusqu'à obtention d'une intensité normale. Pour ce développement York Schwartz recommande :

A.	Bichromate de potassium	0,16 gr.
	Bromure de potassium	0,1 »
	Eau	500 »
B.	Acide gallique	2 gr.
	Alcool	100 »

Au moment de l'emploi on ajoute 30 gouttes de solution B pour 50 centimètres cubes de A.

Le papier préparé comme nous venons de l'indiquer a été mis dans le commerce en Allemagne sans succès il y a trois ou quatre ans. On vient d'en reprendre la fabrication en Angleterre avec une nouvelle émulsion contenant le double de la quantité de phosphate de sodium indiquée tout d'abord, puis en outre du chlorate, du citrate et de l'alun de chrome.

Cette émulsion est suffisamment rapide pour donner des papiers susceptibles d'être utilisés pour les agrandissements et même la prise de clichés négatifs. Le révélateur qui convient le mieux est une simple solution aqueuse de métol qui agit comme révélateur physique et donne un précipité d'argent métallique par réduction de phosphate d'argent dans la couche ; le développement est pour ainsi dire instantané. L'addition de sulfite de sodium transforme la solution de métol en un révélateur chimique.

Le papier au phosphate présente de grandes variétés de teintes qu'il est impossible d'obtenir avec n'importe quel papier à développement [1].

3° Typophotographie.

D'après M. Ch. Gravier on opère aisément la transformation d'une photographie en un cliché typographique en suivant le procédé suivant.

On sensibilise une feuille de papier gélatiné double-transfert en usage dans la photographie au charbon dans un bain de bichromate :

Bichromate de potassium	3 grammes
Eau	100 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot*, **1909**.

La feuille séchée dans l'obscurité est insolée sous un cliché tramé fait d'après la photographie. Cette insolation demande quelques minutes. On fixe alors l'épreuve sur un carton et passe à sa surface un rouleau chargé d'encre à report ayant la consistance du miel. On laisse sécher une minute puis plonge dans l'eau froide pendant un quart d'heure. On retire ensuite l'épreuve et la désencre avec une touffe de coton. L'image apparaît en noir sur fond blanc. On la laisse sécher. Il ne reste plus qu'à la ramollir entre des feuillets de papier sans colle humides, de reporter sur zinc sous une presse et de la mordre à l'acide pour obtenir un cliché en relief.

V. — Fixage.

Il y a peu de chose à signaler au sujet du fixage. Nous citerons simplement une remarque de M. Gravier (1) faite à propos du virage par sulfuration et concernant les bannis de fixage acide. L'auteur rappelle que MM. Davanne et Girard écrivaient en 1855 que les bains d'hyposulfite de sodium acidulé doivent être absolument bannis de l'atelier, en ce qui concerne les positifs.

VI. — Virages.

Virage Régina. — Sous ce nom, les Etablissements Poulenc ont mis dans le commerce une préparation destinée au virage des papiers au chlorobromure et au bromure d'argent.

Ce produit se vend sous forme de deux solutions. La première constitue un bain préparatoire dans laquelle on immerge les épreuves quelques minutes. Le virage proprement dit s'effectue avec la seconde solution.

Chromate d'or. — D'après M. Orlow (2), en traitant le chlorure d'or par le chromate d'argent, on a un sel soluble $Au^2 (C^2O^4)^3CrO^3$ qui présenterait un certain intérêt pour les virages des papiers auto-vireurs.

VII. — Renforçateurs.

Chacun sait que le renforcement au bichlorure de mercure est délicat quoique simple en apparence. Un mauvais lavage suffit pour gâter un cliché lors du renforcement. M. G. Le Roy (3) indique d'ajouter à la solution de bichlorure de mercure quelques centimètres cubes d'eau oxygénée à 12 volumes. Grâce à cette addition on évite les accidents et ralentissements qui peuvent se produire dans le renforcement. Il semble résulter de ceci que tout oxydant compatible avec l'emploi du bichlorure de mercure remplirait le même office. L'action de l'eau oxygénée n'a comme effet que l'oxydation de l'hyposulfite que peut retenir la plaque.

VIII — Photographie des couleurs.

Plaques autochromes. — I. Depuis leur apparition les plaques autochromes ont été l'objet d'efforts nombreux pour arriver à en perfectionner la technique. Actuellement, les difficultés à vaincre pour obtenir une épreuve impeccable sont encore nombreuses, mais le processus a été notablement amélioré comme nous allons le voir.

A. — *Développement méthodique.* — Le développement automatique de durée constante (2 minutes et demie) que l'on a indiqué ne peut s'appliquer qu'à des images dont le temps de pose est très voisin du temps de pose normal. En effet, si la durée du développement est invariablement de 2 minutes et demie quel que soit le temps de pose, on risque d'obtenir soit une image dont les détails sont complètement rongés dans le cas de surexposition, soit un chromotype opaque insuffisamment développé dans le cas de sous-exposition.

Afin de remédier à ces inconvénients, nous indiquons ci-dessous une méthode de développement un peu moins simple que la précédente, mais qui permet de reconnaître immédiatement (d'après la durée d'apparition des premiers contours de l'image dans un révélateur dilué) comment doit être modifiée la durée du développement pour obtenir une bonne image.

Le laboratoire étant éclairé avec une lanterne munie de Papiers Virida, on opèrera comme suit :

Pour une plaque 13×18 :

1° *Mettre à la portée de la main, à côté de la lanterne, une éprouvette contenant :*

15 centimètres cubes de révélateur concentré à la métoquinone (4) et une autre contenant 45 centimètres cubes de ce même révélateur ;

2° *Mettre dans la cuvette de développement :*

Eau	80 centimètres cubes
Révélateur concentré à la métoquinone	5 »

Température : 15°

Plonger la plaque dans la cuvette et compter aussitôt le nombre de secondes qui s'écoule jusqu'à l'apparition des premiers contours de l'image (sans tenir compte des ciels). Dès cette appa-

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 273.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1909**, 103.
(3) *Photographisches Wochenblatt*, **1907**, 506.
(4) La composition de ce révélateur est indiquée plus bas

rition, ajouter sans s'arrêter de compter soit 15 centimètres cubes de révélateur si l'image est visible avant 40 secondes, soit 45 centimètres cubes si elle se montre après 40 secondes et se conformer aux indications du tableau suivant :

Durée d'apparition des premiers contours de l'image sans tenir compte des ciels	Quantité de révélateur à ajouter dès l'apparition des premiers contours	Durée totale du développement y compris la durée d'apparition de l'image	Durée d'apparition des premiers contours de l'image sans tenir compte des ciels	Quantité de révélateur à ajouter dès l'apparition des premiers contours	Durée totale du développement y compris la durée d'apparition de l'image
De 12 à 14"	15 cent. cubes	1' 15"	De 22 à 27"	15 cent cubes	3'
De 15 à 17"	15 »	1' 45"	De 28 à 33"	15 »	3' 30"
De 18 à 21"	15 »	2' 15"	De 34 à 39"	15 »	4' 30"
Forte sous-exp. De 40 à 47.	45 cent. cubes	3'	Forte sous-exp. De 40 à 47.	45 cent. cubes	3'
Forte sous-exp. Au-dessus de 47...	45 »	4'	Forte sous-exp. Au-dessus de 47...	45 »	4'

Pour une plaque 9 × 12 prendre la moitié des quantités ci-dessus.

Les autres opérations : inversion de l'image, deuxième développement se font comme il est indiqué précédemment.

Nous fournissons gratuitement le tableau ci-dessus, imprimé sur une feuille de papier transparent qui pourra être fixée sur le verre de la lanterne. La lumière de celle-ci est assez vive pour permettre la lecture des chiffres.

Nota. — *Si, par suite de surexposition, l'image est trop transparente et si les couleurs manquent de vigueur, on pourra l'améliorer en la renforçant après le deuxième développement, en se conformant aux indications de notre brochure spéciale* (bain de renforcement, puis clarification et fixage *qui est nécessaire après le renforcement*).

Remarque. — *Les perfectionnements apportés à la fabrication des plaques autochromes qui ont permis l'application de la méthode simplifiée formant l'objet de cette modification n'empêchent aucunement l'utilisation de l'ancienne méthode de développement à l'acide pyrogallique que nous avons indiquée anterieurement.*

B. — *Développement simplifié.* — Pour faciliter l'emploi des plaques autochromes et satisfaire aux desiderata qui ont été souvent exprimés, on a apporté aux plaques autochromes des perfectionnements permettant de simplifier beaucoup leur traitement en le réduisant seulement à l'emploi de deux bains.

Mode opératoire. — On préparera un *révélateur concentré* [1] ayant la composition suivante :

Eau (distillée de préférence)	1000 c.c.
Métoquinone [2]	15 gr.
Sulfite de soude anhydre	100 »
Bromure de potassium	6 gr.
Ammoniaque à 22° (Densité = 0,923)	32 c c.

On emploiera les deux solutions n°s 1 et 2.

N° 1. — Bain de développement

Révélateur concentré	20 c.c.
Eau (distillée de préférence)	80 »

N° 2. — Bain d'inversion

Eau	1000 c.c.
Permanganate de potassium	2 gr.
Acide sulfurique	10 c.c.

La plaque ayant été exposée par le dos en utilisant l'écran spécial nécessaire, est retirée du châssis dans le laboratoire convenablement éclairé, en se conformant strictement aux indications de la brochure de la Société Lumière: *La photographie des couleurs et les plaques autochromes*, puis on la développe dans le bain n° 1.

A. — *Premier développement.* — Employer 100 centimètres cubes de bain n° 1 pour une plaque 13 × 18. La durée du développement est exactement de 2 minutes et demi, si le temps de pose a été correct et si la température du bain est d'environ 15°.

Après 25 ou 30 secondes de développement, il n'y a aucun inconvénient à examiner l'épreuve à la lumière d'une lanterne munie de « Papiers Virida ».

Lorsque l'image est surexposée, diminuer la durée du développement, l'augmenter au contraire dans le cas de sous-exposition.

B. — *Inversion de l'image.* — Au sortir du bain de développement, rincer sommairement la plaque à l'eau courante, puis la plonger dans environ 90 centimètres cubes de solution n° 2 et

(1) On trouve dans le commerce ce révélateur concentré en flacons de 500, 250, 125 et 60 centimètres cubes, que l'on étend de 4 fois son volume d'eau au moment de l'emploi (20 centimètres cubes de solution concentrée et 80 centimètres cubes d'eau) pour obtenir le bain de développement n° 1.

(2) Dissoudre la métoquinone dans l'eau tiède (35 à 40°) puis ajouter le sulfite et ensuite l'ammoniaque.

sortir la cuvette en pleine lumière. La plaque, qui était opaque, s'éclaircit et les couleurs deviennent de plus en plus visibles par transparence.

Au bout de 3 ou 4 minutes, lorsque l'image est complètement dépouillée et ne présente plus aucune trace d'image négative, on la retire et on la lave à l'eau courante pendant 30 secondes environ.

Nota. — *Il est avantageux, pour assurer à la gélatine une plus grande résistance, surtout en été, de plonger la plaque pendant 2 minutes au sortir du bain d'inversion, dans une solution d'alun de chrome ayant la composition suivante :*

Eau	1000 centimètres cubes
Alun de chrome	10 grammes

rincer ensuite la plaque avant de la traiter par le bain suivant.

C. — *Deuxième développement.* — La plaque est ensuite développée *à la pleine lumière du jour* dans le révélateur qui a servi au premier développement (conservé dans sa cuvette sans précaution spéciale) jusqu'à ce que la plaque ait complètement noirci (durée de 3 à 4 minutes). Au sortir du second développement, la plaque est lavée à l'eau courante (3 à 4 minutes) puis mise immédiatement à sécher et ensuite vernie en se conformant aux indications de la brochure ; il n'y a pas lieu de la fixer.

II. — M. Monpillard (1) a fait des observations critiques sur les corrections proposées (2) par MM. Lumière au premier mode expérimental donné pour les plaques autochromes. Il fait remarquer avec juste raison que la connaissance de l'erreur commise dans la durée de l'exposition est une exception et que la plupart du temps on n'a pas de notion sur la valeur approximative de cette erreur. C'est seulement au sortir du bain d'inversion que l'on s'aperçoit si la pose a été bonne ou fautive par excès ou par défaut.

Il vaut mieux pour lui opérer suivant les données de MM. Balagny et Simmen qui ne craignent pas de suivre la venue de l'image pendant le développement avec un éclairage faible antiactinique. Il faut naturellement ne regarder le cliché que par réflexion, l'extrême minceur de la couche ne pouvant donner aucun renseignement par transparence. On commencera par développer en cuvette couverte, puis on examinera, au bout de quelques secondes, le résultat obtenu. On pousse le développement en observant que le bromure d'argent correspondant aux ombres conserve sa blancheur, à moins que ces ombres n'aient des détails qui comporteront alors de pousser jusqu'au gris pour avoir des demi-teintes.

Une fois l'inversion opérée on observe l'image.

1° Si les noirs manquent de vigueur on fait subir à l'épreuve la suite ordinaire des opérations en surveillant très attentivement le renforcement. D'après l'auteur, il n'y aurait pas à forcer la note, le fixage n'ayant pas d'effet atténuant ;

2° L'image paraît satisfaisante, et l'on craint de l'alourdir par renforcement. Si le bain d'oxydation E a peu agi, on pourra passer l'épreuve dans l'hyposulfite, mais, dans le cas contraire, il est bon de traiter l'image par un bain réducteur, l'image pouvant notablement baisser dans l'hyposulfite de sodium ;

3° On a une image un peu trop vigoureuse. Les colorations sont d'une tonalité assombrie. Ceci peut résulter d'un très léger manque de pose, d'un développement trop court ou d'une dose d'alcali un peu faible par rapport au pyrogallol. On immerge alors la plaque dans :

Bain C (permanganate de potassium acide)	5-6 centimètres cubes
Eau	100 »

Les colorations s'épurent peu à peu, surtout les blancs.

On lave alors et traite pas le bain D avant de procéder au fixage ;

4° L'épreuve est sans vigueur. Le renforcement peut suffire à ramener à leurs valeurs les tonalités.

Si ce premier renforcement ne suffit pas, MM. Lumière indiquent de recommencer le traitement. M. Monpillard préconise un renforcement au mercure avec :

Bichlorure de mercure	20
Bromure de potassium	20
Eau distillée	2 500

Après le fixage acide et un lavage soigné, on plonge dans ce bain, puis on plonge dans une solution faite en mélangeant :

Cyanure de potassium	10 gr.	Azotate d'argent	5 gr.
Eau distillée	250 »	Eau distillée	250 »

Il faut verser la solution d'argent dans le cyanure jnsqu'à formation de précipité persistant. On laisse au contact 30 minutes, et filtre.

(1) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1908**, 232.
(2) *Monit. Scient.*, **1908**, 514.

L'image noircit. On la lave, et si on voit un voile blanc léger superficiel, on le fait disparaître en lavant avec de l'acide acétique ou chlorhydrique étendu. Si ce renforcement donnait une image trop vigoureuse, on aurait la ressource de la descendre dans un bain dilué d'hyposulfite de sodium.

5° L'image semble assombrie par un voile général. C'est l'indice d'une forte sous-exposition ou de l'emploi d'un révélateur manquant d'ammoniaque bromurée ou de temps d'action.

Dans le cas d'un voile très faible général, on procédera au second développement et fera agir après lavage le bain de permanganate dilué. De l'agent réduit constituant le voile se dissoudra et l'image redeviendra plus billante. On la traitera comme plus haut.

Si le voile est important, le mieux est de recourir à un bain d'hyposulfite de sodium qui dissoudra le bromure d'argent formant ce voile, composé d'une couche de bromure placé à la surface externe de la couche. On fait ce traitement au sortir du bain C, après un lavage soigné. On prend pour cela :

Solution d'hyposulfite à 20 %	1 à 2 centimètres cubes
Eau	100 »

Il est bon de procéder à ce travail à la lumière artificielle colorée, sans en abuser toutefois, pour éviter de trop insoler le bromure d'argent.

On voit alors les blancs s'éclaircir. Une immersion trop prolongée pourrait amener un rangement des demi-teintes.

III. — M. Chaboseau [1] a publié les résultats d'une étude fort intéressante sur les plaques autochromes. Il ressort de ses expériences un certain nombre de résultats que nous croyons bon de faire connaître à nos lecteurs.

Tout d'abord le carton noir que l'on place au dos de la plaque n'est pas indispensable, il peut être remplacé par n'importe quelle surface blanche accolée contre la plaque sans crainte de production de voile ou halo. Une feuille de papier blanc propre et un peu fort convient parfaitement. Cette substitution d'une surface blanche à une surface noire n'amène aucune modification dans le temps de pose.

L'éclairage vert sans doublage de jaune a donné à l'auteur toute satisfaction en opérant à 30 centimètres de la cuvette et ayant soin de couvrir pendant les 15 premières secondes. On peut suivre avec ce mode d'éclairage la venue de l'image avec la plus grande facilité et s'épargner bien des manipulations compliquées.

L'essentiel est de tâter le cliché, de le révéler au début avec une solution à faible teneur en alcali. On poursuit le développement comme celui d'un prototype ordinaire, sauf qu'on le regarde par réflexion. On ajoute quand il y a lieu un peu d'ammoniaque et l'on arrête quand l'image est bien dessinée, bien détaillée et vigoureuse, sans toutefois que les parties les plus impressionnées soient complètement noires, excepté bien entendu, les ciels qui sont presque toujours surexposés et se foncent rapidement.

Pendant la formation de l'image, on pourra remarquer que les plages du chromotype qui, après inversion présenteront des couleurs franches, grisent à peine pendant le premier développement. Ce sont seulement les parties de couleur claire, qui constitueront les linéaments de l'image négative observée et dont l'aspect devra guider pour la conduite et l'arrêt du développement. L'auteur a fait au sujet du développement une remarque qui a son importance : un écart trop grand entre la date de la prise du prototype et son développement est à éviter. On peut attendre 12 à 15 jours, mais au delà les chromotypes commencent à présenter une tendance au voile et donnent des couleurs ternes.

L'*inversol* [2] est un produit commercial qui a été combiné pour servir à l'obtention des contretypes et particulièrement à l'inversion des plaques autochromes et à leur tannage simultané.

Dans ce cas particulier la dissolution de l'argent réduit s'effectue aussi rapidement au moyen de l'inversol qu'avec le mélange indiqué par MM. Lumière. Mais il présente sur celui-ci des avantages. C'est un produit solide et inaltérable qui se dissout dans l'eau presque instantanément et qui possède la propriété précieuse de tanner la gélatine des clichés, de sorte que le bain supplémentaire d'alun de chrome recommandé par les fabricants devient superflu même en été.

A l'état solide l'inversol se conserve indéfiniment, mais en solution il dépose au bout de quelque temps, il faut alors avoir soin de le filtrer. La solution demande à être conservée à l'abri de la lumière.

Après l'inversion qui dure de 3 à 4 minutes on procède au deuxième développement. La solution oxydante qui termine l'opération est constituée par :

Solution C à l'inversol	20 centimètres cubes
Eau ordinaire	1000 »

et sera employée comme le bain E de MM. Lumière.

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 351.
(2) R. Chaboseau. — *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 358.

Pour avoir des résultats bien réguliers il est préférable de rejeter les solutions d'inversol après avoir traité une plaque. L'emploi de ce produit empêche ou retarde la formation du voile dichroïque lors du renforcement. Aussi quand cette opération ne se prolonge pas trop peut-on se dispenser de passer le cliché dans le permanganate neutre et l'hyposulfite bisulfite.

L'inversol permet, comme on le voit, de restreindre le nombre des manipulations qu'occasionne le traitement des plaques autochromes.

On peut conseiller aux amateurs qui se servent de la solution acide de permanganate indiquée par MM. Lumière de passer leurs plaques à l'alun de chrome à 1 $^{0}/_{0}$ pendant 2 à 3 minutes aussitôt après l'inversion et quelle que soit la saison. Les substances tannantes, en général, et l'alun de chrome, en particulier, donnant une plus grande résistance à la gélatine, permettent de prolonger, si besoin est la durée des bains de renforcement, clarification, etc., sans avoir à craindre la désagrégation de la couche.

Les expériences de M. Chaboseau faites sur une épreuve développée, inversée, puis soumise au second développement et une épreuve développée, inversée et soumise au second développement après une forte insolation ont montré que les deux épreuves n'offraient aucune différence. En voyage, ou lorsqu'on est pressé, on peut donc se contenter de développer et d'inverser quitte à opérer le second développement et les manipulations terminales plus tard.

Le deuxième développement a une importance très réelle ; il modifie les nuances et les rend plus exactes. Ainsi une couleur qui devrait être d'un beau bleu sera violet terne avant le deuxième développement et ne deviendra conforme à l'original qu'après cette opération. Voici par quel mécanisme. Après l'inversion du chromotype, il reste des granulations de bromure d'argent, principalement sur les écrans élémentaires orangés et en quantité assez notable sur les fécules vertes, peu sur les écrans indigo. Comme les grains de bromure argentique sont quasi-transparents pour les radiations orangées et moins pour les radiations vertes, la teinte générale sera constituée par le mélange d'indigo avec presque toute son intensité, et d'orangé, mais moins intense que l'indigo, soit une teinte résultante violette, lavée de blanc sans éclat, donnée par l'adjonction de radiations vertes en faible quantité.

Au deuxième développement les particules qui marquaient à peine les fécules orangées deviendront aussi opaques que des parcelles d'argent réduit peuvent l'être et il ne passera que des radiations vertes et surtout indigo, d'où sensation de bleu pur.

Pour terminer avec le deuxième développement, il reste à dire que, si après cette opération on ne renforce ni ne clarifie, l'image ne baisse en aucune façon dans l'hyposulfite de sodium bisulfité ou non, à condition naturellement que le second développement ait été convenablement fait. Les chromptypes non renforcés n'ont donc pas besoin de fixage.

Beaucoup d'amateurs s'arrêtent d'ailleurs après le deuxième développement. Les épreuves ainsi obtenues sont malheureusement un peu grises, mais très douces. En revanche quand on les projette la lumière violente des lanternes à projection leur fait perdre une partie de leur attrait. Le renforcement devient indispensable en conséquence s'il s'agit d'épreuves destinées à la projection.

La solution F pyro-citrique indiquée dans la notice relative aux plaques autochromes a l'inconvénient de former des végétations abondantes. On évite ce désagrément en faisant la solution ainsi :

A.	Eau	100 gr.	B.	Eau	900 gr.
	Acide salicylique	0,5		Pyrogallol	3 »
				Acide citrique	3 »

On verse A dans B.

La plupart des clichés surexposés ou trop développés demandent un renforcement énergique. Un chromo-type, même un peu sous-exposé ou pas tout à fait assez développé, gagne à un léger renforcement ; les teintes sont avivées. Une bonne photochromie acquiert aussi plus de vigueur par cette opération, mais il ne faut pas exagérer : 30 ou 40 secondes d'immersion dans le bain argentique suffisent dans la plupart de cas.

Si l'on pousse trop loin le renforcement on obtient des tonalités de chromo et des couleurs empâtées. Toute transparence au sens propre et au sens pictural est perdue.

Toutefois par des renforcements répétés on peut transposer en quelque sorte les tonalités. Les nuances virent vers le bleu ou le violet ; ainsi le rouge passe au carmin, le jaune tend vers le jaune vert, le vert devient vert bleu, etc.

On peut faire monter une nuée bleue sur les eaux ou rendre vaporeux d'opaques et lourds sous-bois transformer une étude d'été dure et sèche aux lumières trop crues en un paysage d'aspect matinal tout enveloppé de brume aux tonalités quasi crépusculaires. Cette transformation peut s'expliquer ainsi : malgré l'écran jaune, les radiations bleues ont encore une action privilégiée sur la plaque sensible et alors que les radiations vertes et orangées n'ont pas eu le temps d'impressionner le gélatino-bromure derrière les grains de fécule correspondants, les radiations bleues ont déjà commencé leur action décomposante ; d'où teinte souvent bleutée ou dérivée du

bleu à la suite des deux développements. Dans le cas d'un premier développement insuffisant la trace des radiations bleues aura été révélée avec une certaine avance comparable à l'avance dite des grandes lumières qui est l'écueil des débutants dans la photographie ordinaire alors que les images complémentaires orangées et vertes se montreront peu ou pas.

Une explication analogue rend compte de la teinte bleue obtenue lors du renforcement d'une épreuve normalement posée ou développée ou bien surexposée ou trop peu développée. Dans tous ces cas il y a eu impression complète derrière les fécules indigo, partant pas d'argent, ou très peu, à réduire lors du deuxième développement. Au contraire, derrière les écrans orangés et verts, il reste encore un peu de gélatino-bromure non impressionné qui, postérieurement, à l'inversion, sera réduit par le diamidophénol. Une telle épreuve, dira-t-on, devrait avoir déjà une teinte générale bleue puisque seule les fécules indigo sont démasquées à peu près entièrement. Ce serait exact si les intensités des trois groupes de radiations sélectionnées par les trois sortes d'écrans étaient équivalentes, au point de vue de la synthèse du blanc pour l'œil humain. Ce qui n'est pas, car on peut constater, en effet, que l'écran trichrome considéré seul ne donne pas la sensation du blanc ou du gris, mais présente une teinte générale saumon pâle très nette ce qui semblerait indiquer qu'il y a prédominance de radiations orangées pour contrebalancer l'effet des radiations bleues pendant la pose et l'examen ultérieur de l'épreuve.

Après le deuxième développement l'œil ne percevra pas, dans le cas général, de dominante bleue. Mais, au renforcement, il se formera un dépôt d'argent principalement derrière les fécules orangées et vertes et peu ou pas derrière les écrans indigo. Au fur et à mesure qu'avancera le renforcement, la composante bleue des différentes couleurs prendra plus d'importance : ce que l'on constate.

Si l'excès de développement a été trop considérable ou bien si la surexposition a été excessive, il y a eu impression derrière une grande partie des écrans colorés et le renforcement ne pourra jamais donner une teinte bleue en ces points. Ce que l'expérience démontre encore.

En résumé, cette apparition de la couleur bleue ou des teintes à forte proportion de bleu semble avoir comme point de départ la solarisation du gélatino-bromure derrière les écrans bleus lors de la prise de la photographie.

Lorsqu'on a employé comme bain C l'inversol et que le renforcement a été de peu de durée (moins d'une minute) le voile dichroïque ne se forme pour ainsi dire pas et l'on peut arrêter là les opérations. Si le voile jaune apparaissait on plongerait le cliché dans le permanganate neutre jusqu'à élimination à peu près complète de traces brunes ou grises. Le séjour du cliché dans ce bain peut être prolongé dans ce bain jusqu'à un quart d'heure et même une demi-heure, à la condition seule que la température n'atteigne pas 20° et que le cliché ait été bien tanné.

Il n'y a plus qu'à laver et fixer.

Cette dernière opération fait toujours baisser le ton de l'image et elle a causé bien des surprises désagréables à des expérimentateurs à leurs débuts. Le bioxyde de manganèse qui se forme dans la couche de gélatine sous l'action du bain de permanganate neutre réagit sur le bisulfite de soude et l'argent de l'image pure forme du sulfate d'argent qui se dissout d'où l'affaiblissement. Seul dans le bain de fixage le bisulfite de soude possède cette propriété : l'hyposulfite seul n'a pas d'action rongeante sur l'image. Il ne sert qu'à empêcher la formation d'un voile blanchâtre qui se produirait infailliblement si l'on employait le bisulfite uniquement.

M. Namias a proposé de substituer au bisulfite de l'acide oxalique. Il en résulte un autre inconvénient c'est la formation d'oxalate de chaux au lavage ce qui nécessite le passage dans un bain nouveau d'acide chlorhydrique à 1 °/₀.

Il vaut mieux, me semble-t-il, renforcer un peu plus qu'il ne paraît nécessaire et, après le permanganate neutre, plonger le cliché pendant 30 secondes, ce qui suffit, dans l'hyposulfite bisulfite.

Ce fixage, qui n'en est pas un à proprement parler puisqu'il ne s'agit pas de dissoudre de sels d'argent, est absolument nécessaire. Il fait disparaître les tons jaunâtres et ternes du cliché au sortir du bain de clarification ainsi que les traces ultimes de voile dichroïque.

IV. — On peut se demander maintenant s'il est possible de multiplier les images en couleurs sur plaques autochromes, autrement dit de faire de la reproduction d'après un cliché original et positif ? La théorie, confirmée d'ailleurs par la pratique nous enseigne qu'il n'est pas possible d'obtenir une image rigoureusement semblable à l'original quant à la transparence, à l'éclat et à la pureté des couleurs.

On peut néanmoins à la chambre noire reproduire le cliché primitif en ayant soin d'opérer avec un éclairage fixe. L'arc électrique réfléchi sur un carton blanc derrière le cliché à reproduire ou un ciel gris conviennent parfaitement. On voit tout de suite au développement que le jaune domine dans l'épreuve obtenue d'après l'original. Pour remédier à ce défaut qui vient de ce que l'écran ne convient pas pour la reproduction on opérera avec un écran teint au violet d'aniline. On l'intercalera entre le cliché et le verre dépoli diffuseur qu'il faut placer derrière. Tel est le processus indiqué par M. Gimpel [1].

---

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 317.

M. Monpillard [1] a préconisé un autre mode opératoire en parlant d'un véritable négatif en couleurs, c'est-à-dire d'une épreuve qui n'a pas été inversée. Dans ce cas l'écran violet compensateur est remplacé par un écran jaune supplémentaire de valeur de ton égale à celui de l'écran violet précédent.

V. — Suivant M. G. Le Roy [2] on peut atténuer la sensibilité des plaques autochromes pendant leur développement, de façon à pouvoir surveiller celui-ci avec un éclairage plus intense, en détruisant l'orthochromatisme au moyen d'un bain hydrosulfité. A cet effet la plaque exposée est immergée pendant 1 minute environ dans l'hydrosulfite, lavée aussitôt et développée comme à l'ordinaire.

On peut préparer soi-même, au moment de l'emploi, la solution d'hydrosulfite si instable, en faisant réagir sur le bisulfite de sodium concentré, des rognures de zinc selon la méthode classique. On peut remplacer le zinc par de l'aluminium amalgamé. Il est plus commode de se servir des produits hydrosulfités stables et maniables tels que l'*hydralite*, la *rongalite* et la *décroline*. Il n'y a qu'à faire une solution à 10 % dans l'eau distillée pour constituer le bain hydrosulfité.

Pour former le bain d'inversion M. de Dalmas [3] a proposé de substituer à l'acide sulfurique le bisulfate de sodium. Cette modification que tout le monde aurait pu trouver n'a d'intérêt que pour le voyage où il est peu commode d'emporter des produits liquides.

VI. — L'écran compensateur employé jusqu'à ce jour dans le procédé autochrome est en verre teinté dans sa masse. Le baron von Hübl [4] a fait divers essais pour arriver à établir un écran jaune à l'aide de colorants organiques et voici la formule qu'il propose. On fait les trois solutions :

A.	Tartrazine pure de Hœchst	1 gr.
	Eau	500 c. c.
B.	Phénosafranine de Hœchst	1 gr.
	Eau	700 c. c.
C.	Gélatine	6 grammes
	Eau	90 c. c.

On mélange 40 centimètres cubes de la solution C à 10 centimètres cubes de chacune des solutions A et B. Immédiatement avant l'emploi on ajoute à la solution C la solution D préparée et utilisée de suite :

D.	Esculine	4 grammes
	Eau	20 c. c.
	Ammoniaque	3 gouttes

On couvre des plaques de verre mince à faces parallèles avec la solution ci-dessus employant 8 centimètres cubes par décimètre carré. On coupe les plaques après dessiccation à la dimension voulue. On double les écrans avec un verre collé au baume de Canada.

Dans le cas d'un éclairage artificiel il faut un écran spécial si l'on veut que le rendu soit fidèle. On modifie donc l'écran en conséquence. Ainsi pour la lumière de l'arc on prendra :

A.	Gélatine	1 gramme
	Eau	15 c. c.
B.	Tartrazine	1 gramme
	Eau	500 c. c.
C.	Safranine	1 gramme
	Eau	7000 c. c.
D.	Esculine	4 grammes
	Ammoniaque	3 gouttes
	Eau	35 grammes

On mêle :

A	40 centimètres cubes
B	4 »
C	1 »
D	35 »

Pour la lampe Nernst on recommande d'associer un écran jaune et un écran bleu pâle :

Ecran jaune

A.	Gélatine	1 gramme
	Eau	15 c. c.
B.	Tartrazine	1 gramme
	Eau	2500 c. c.
C.	Esculine	4 grammes
	Eau	37 c. c.
	Ammoniaque	3 gouttes

On mêle :

A	40 centimètres cubes
B	3 »
C	4 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 318.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1908**, 258.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1909**, 102.
(4) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1909**, 169.

ÉCRAN BLEU

D. { Patent blue .... 1 gramme
{ Eau .... 1 000 c. c.

On mêle :

{ A .... 40 cent. cubes
{ D .... 2 »
{ Eau .... 38 »

PLAQUES OMNICOLORES. — Nous avons déjà parlé dans un précédent article (1) en 1907 des plaques *omnicolores*. Nous n'avons indiqué à cette époque que le principe et les grandes lignes de leur traitement, car elles n'étaient pas alors dans le commerce. Ces plaques viennent seulement de faire leur apparition sur le marché, après une assez longue attente qui avait laissé croire plusieurs fois que la SOCIÉTÉ JOUGLA avait renoncé à leur fabrication.

La SOCIÉTÉ JOUGLA a mis en vente, à la fin de décembre dernier, sa nouvelle plaque *L'omnicolore* à réseau tramé polychrome, destinée à la photographie des couleurs.

La fabrication de ces plaques comporte deux séries d'opérations : la première se rapportant à la confection de la trame et la seconde au choix de l'émulsion appropriée.

La trame, obtenue mécaniquement, est basée sur les procédés qui ont fait l'objet des brevets délivrés à MM. LOUIS DUCOS DU HAURON et DE BERCEGOL, brevets devenus la propriété de la SOCIÉTÉ JOUGLA.

Cette trame est appliquée sur des plaques de verre de tout premier choix, ayant subi un nettoyage parfait. Sur la face spécialement appropriée des verres, on applique d'abord une couche colloïdale capable d'adhérer au verre et de former avec lui le support sur lequel la trame sera imprimée.

Le réseau des plaques *omnicolores* est constitué par une infinité de surfaces lignées régulières et microscopiques, respectivement colorées en *violet*, *vert* et *rouge-orange*, et disposées de manière que l'ensemble du réseau, vu par transparence, produise à la vue la sensation du neutre.

Pour arriver à ce résultat, on imprime d'abord, à l'aide de matrices et de machines de précision, l'une des trois couleurs, le *violet* par exemple. Le microscope permet de voir que les bandes *violettes* de la trame qui paraissent continues, sont espacées entre elles du double de leur largeur. Cette dernière condition s'explique, car ces espaces doubles seront garnis ensuite par les deux autres couleurs du réseau trichrome.

Avant d'appliquer ces deux autres couleurs, il importe que le ligné *violet* ait fait corps avec son support, et que l'encre grasse dont il est formé soit oxydée par des moyens rapides et spéciaux, moyens que les fabricants ont du reste fait breveter.

Les deux couleurs *vert* et *orange* qu'il faut appliquer maintenant peuvent être considérées comme résultant du mélange de *jaune* et de *bleu* formant le *vert*, de *jaune* et de *rouge* formant l'*orange*.

Puisque le *jaune* rentre dans la composition des deux couleurs fondamentales choisies, si on imbibe les plaques déjà lignées en *violet* d'une solution titrée et appropriée de couleur jaune, les espaces libres seront totalement teints par cette couleur, qui occupera une surface deux fois plus grande que celle recouverte par les bandes *violettes*.

Après avoir effectué cette imbibition, on peut procéder presque aussitôt à l'impression mécanique de l'une des couleurs composantes, le *bleu*, par exemple. En opérant comme il a été fait pour le *violet*, on imprimera, mais normalement au premier ligné, un ligné *bleu clair* gras, laissant, cette fois, entre ses lignes, des espaces de même largeur que ce ligné.

La superposition du *bleu* imprimé, au jaune déjà imbibé, produira le *vert*, et le croisement du ligné *violet* avec le ligné *bleu* donnera, sous forme de « nœuds, » un *violet-bleu*, mais si peu visible que les bandes *violettes* n'en paraissent pas affectées et peuvent être considérées comme continues sur la trame. On a pu utiliser, de cette manière, et par un simple artifice de fabrication, tant pour la vision que pour la sélection, la totalité de la surface tramée, alors que jusqu'ici le croisement des lignes se traduisait par du noir et occasionnait la perte du quart de la surface du réseau. Ce procédé a fait l'objet d'un certificat d'addition au brevet principal.

Pour terminer la trame, il ne reste qu'à garnir en rouge les surfaces jaunes que les lignés *violets* et *verts* limitent dans tous les sens. Il suffira d'imbiber les plaques d'une solution spéciale de *rouge*, qui, en se combinant avec le *jaune* sous-jacent, donnera la couleur *orange* complémentaire des couleurs grasses imprimées.

Par ce procédé, tous les éléments du réseau trichrome se juxtaposent automatiquement sans vides ni superpositions capables de fausser la sélection naturelle des couleurs.

Le principe des réseaux polychromes, énoncé depuis plus de quarante ans par LOUIS DUCOS

(1) *Monit. Scient.*, 667.

du Hauron, n'avait pu être réalisé pratiquement jusqu'ici, faute de moyens connus pour appliquer alternativement trois couleurs sur un même support sans recourir à des repérages ; or, les repérages, déjà si difficiles avec des surfaces d'une certaine étendue, devenaient impossibles quand il s'agissait de rayures fines et pour ainsi dire microscopiques.

La Société Jougla a très heureusement surmonté toutes ces difficultés par la création de son réseau tramé à divisions polychromes, obtenu mécaniquement, sans vides, sans superpositions et sans aucun repérage, par l'application de deux principes : 1° le croisement des lignes ; 2° l'emploi simultané de lignés gras imprimés et de couleurs imbibées à l'aide de dissolvants capables de pénétrer le support, mais incompatibles avec les encres grasses imprimées.

Avant d'étendre la couche sensible sur les plaques tramées, on applique sur ces trames un vernis isolant ; cependant, ce vernis peut être remplacé par un substratum approprié faisant adhérer l'émulsion au support.

L'émulsion doit être telle que sa sensibilité aux diverses radiations spectrales soit en harmonie complète avec celle des couleurs élémentaires du réseau ; l'épaisseur de la couche sensible doit également être en rapport direct avec la surface des éléments polychromes.

Cette règle est commune d'ailleurs à tous les procédés.

Écrans compensateurs. — L'action des radiations *bleues* et *violettes* n'a pu être équilibrée jusqu'ici, avec celle des autres radiations, qu'à l'aide d'un écran compensateur destiné à absorber une partie de leur pouvoir photogénique et à rétablir l'équilibre indispensable au rendu parfait des couleurs.

Les longues recherches auxquelles les fabricants se sont livrés depuis deux ans, les perfectionnements qu'ils ont apportés à la confection du réseau, même dans ces derniers temps, permettent de dire que l'usage des *omnicolores* est rendu aussi facile et aussi simple que celui des plaques ordinaires, puisque deux bains d'usage courant suffisent pour traiter ces plaques. Peu fragiles, n'exigeant que des manipulations à la portée de tous, les *omnicolores* ne peuvent que contribuer à la vulgarisation rapide de la photographie des couleurs.

Les plaques *Omnicolores* sont spécialement préparées pour reproduire, par la photographie directe, tous les sujets avec leurs couleurs réelles.

Leur fabrication comporte deux sortes d'opérations qui, tout en étant d'ordre différent, sont intimement liées entre elles :

1° La *trame* ou *réseau* polychrome ;

2° L'*émulsion* spéciale, constituant la couche sensible à toutes les radiations.

La *trame*, obtenue mécaniquement, sans le secours d'aucun repérage, est composée d'une infinité de figures microscopiques entrecroisées, et respectivement colorées en *bleu-violet, vert et rouge-orangé.*

L'ensemble de ces éléments divers constitue un réseau polychrome qui, vu par transparence sur son support, produit sensiblement à nos yeux l'impression d'une surface neutre.

Un tel réseau, uniquement formé de figures régulières, juxtaposées entre elles, ne présentent vides, ni superpositions susceptibles de fausser la sélection naturelle des couleurs.

Par sa sensibilité à toutes les radiations spectrales, la couche sensible est destinée à former l'image monochrome représentant par des noirs les valeurs relatives de chacune de ces radiations.

Mais, tandis que, dans la photographie ordinaire, ce monochrome forme l'image visible, dans la photographie des couleurs, au contraire, cette image demeure invisible ; elle ne sert qu'à masquer plus ou moins par des noirs les parties du réseau trichrome dont les couleurs doivent s'éteindre pour ne laisser briller que celles du sujet.

A la suite d'études et de travaux longs et minutieux, nous sommes parvenus à faire de « l'*Omnicolore* » une plaque absolument pratique, n'exigeant que des manipulations simples et connues, se traitant aussi facilement qu'une plaque orthochromatique ordinaire.

Les images que les plaques « *Omnicolores* » nous révèlent sont surtout remarquables : par la richesse et l'exactitude des tons, par leur transparence absolue, par l'impression qu'elles nous donnent du relief des sujets.

On peut dire de ces images qu'elles sont autant de copies fidèles, autant de miniatures, saisissantes de vérité, des merveilleux tableaux que la nature expose sans cesse à nos regards.

Le traitement des plaques *omnicolores* réclame moins de bains et de manipulations que les autochromes comme on peut s'en rendre compte. Il suffit de trois bains. Les précautions générales que commande leur emploi sont sensiblement les mêmes que pour les plaques *autochromes.*

1° *Éclairage.* — Par leur sensibilité à toutes les radiations, les plaques « *Omnicolores* » ne sauraient, au point de vue de l'éclairage du laboratoire, être traitées comme les plaques ordinaires.

Les opérations suivantes : ouverture des boîtes — mise en châssis — premier développement — lavage et immersion dans le bain dissolvant — doivent s'effectuer, pour plus de sécurité, à l'obscurité complète ; d'ailleurs, un simple carton noir placé devant les verres de la lanterne suffira à masquer la lumière pendant la durée de ces opérations.

2° *Mise des plaques en châssis.* — Les rayons lumineux provenant de l'objectif ne doivent

atteindre la couche sensible qu'après avoir traversé le verre support et le réseau analyseur interposé entre ce verre et la couche sensible.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut charger les châssis en mettant la face verre en dehors, c'est-à-dire tournée du côté de l'objectif ; de ce fait, la couche sensible se trouvera en contact avec le fond du châssis.

Si les châssis dont on dispose portent des ressorts, il est prudent, pour éviter les frottements et les écorchures de l'émulsion, d'interposer un léger carton noir entre celle-ci et le fond du châssis (1).

De même, il est bon, avant le chargement des châssis, de nettoyer le dos des plaques avec un linge sec ou légèrement imbibé d'alcool.

3° *Ecran compensateur.* — Pour arriver à équilibrer l'actinisme des diverses radiations, il est nécessaire d'interposer, entre la plaque et les rayons lumineux, un écran coloré capable de compenser l'action des rayons qui doivent impressionner la plaque.

Cet écran compensateur, spécialement préparé pour les plaques « *Omnicolores,* » est fourni par la Société Jougla.

En prenant des écrans non appropriés aux plaques, on s'expose, par suite d'une mauvaise sélection, à avoir des dominantes inexactes.

Indépendamment des écrans courants que nous livrons, nous pouvons faire sur demande des écrans de toute autre forme ou de toute autre dimension (2).

L'écran compensateur peut se placer en avant ou en arrière de l'objectif, suivant les dispositions de l'appareil.

Mise au point. — L'exposition des plaques ayant lieu en tournant la face nue du verre vers l'objectif, cette manière d'opérer entraîne une rectification de mise au point.

Pour les appareils à main, à mise au point fixe, ou munis d'une graduation pour la mise au point sans verre douci, la correction s'effectue d'elle-même en plaçant l'écran en arrière de l'objectif dans l'ouverture de la planchette.

Pour les appareils à pied, et en général pour tous appareils dont la mise au point a lieu sur le verre dépoli, la correction se fera en retournant simplement ce verre dépoli, de manière que la face doucie soit extérieure.

Il est indifférent, dans ce cas, que l'écran soit placé en avant ou en arrière de l'objectif.

Exposition. — Nous avons vu que les rayons lumineux, avant d'arriver à la couche sensible, devaient traverser l'écran spécial interposé sur leur parcours, ainsi que le réseau sélecteur.

Le filtrage de la lumière, à travers les écrans, a pour effet d'atténuer l'intensité des rayons émis, de sorte que la couche sensible n'est influencée que par des rayons moins actifs, moins actiniques, nécessitant, de ce fait, une durée plus longue d'impression.

Pour compenser, dans une certaine mesure, l'action retardatrice des écrans, nous avons donné aux plaques « *Omnicolores* », une sensibilité suffisante pour permettre d'obtenir, vers le milieu de la journée et par un beau soleil d'été, des instantanés au 1/5 de seconde avec des objectifs travaillant à F/6 et même à F/8.

La détermination du temps de pose joue un rôle très important dans la photographie des couleurs ; il convient donc de l'apprécier aussi exactement que possible.

A cet effet, nous indiquons dans le tableau ci-après les relations qui existent entre les durées de pose et les ouvertures des diaphragmes, dont on peut faire usage avec les plaques en couleurs.

Poses approximatives. — En prenant pour base F/10 = 1 seconde, c'est-à-dire le temps de pose correspondant, en été, à la prise d'un sujet très éclairé, le tableau suivant indique les coefficients applicables aux autres diaphragmes :

F/10	1,00	F/10	1,00
F/ 9	0,80	F/12	1,50
F/ 8	0,65	F/14	2,00
F/ 7	0,50	F/16	2,50
F/ 6	0,40	F/18	3,00
F/ 5	0,30	F/20	4,00
F/ 4	0,20	F/24	6,00
F/ 3	0,10	F/32	10,00

D'après ces données, pour une pose de 1 seconde à F/10, il faudra 1/10 de seconde à F/3, 1/5 de seconde à F/4, 3 secondes à F/18...

Nous donnons, à titre de simple indication, quelques exemples de temps de pose pratiqués avec succès, par de belles journées d'été, entre 9 heures du matin et 3 heures du soir.

Plein air

F/8	Au grand soleil	1/5 de sec.
F/8	Sans soleil, sujet très éclairé	1 à 2 »
F/8	Paysages et verdures très éclairés	2 à 3 »
F/8	Sous-bois clairs (haute-futaie)	6 à 8 »
F/8	Bords de mer clairs	1/2 à 1 »

Atelier clair. F/8

Bouquets, fruits, etc.		15 à 20 sec.
Portraits	à F/8	15 à 18 »
Portraits	à F/6	8 à 10 »
Portraits	à F/4,5	4 à 5 »

(1) On trouve dans le commerce des châssis spéciaux pour l'emploi des plaques en couleurs.

(2) Ne laisser les écrans à la grande lumière que le temps nécessaire ; toute altération de la teinte modifierait les résultats.

La notion du temps de pose s'acquiert d'ailleurs tout aussi vite pour les plaques en couleurs que pour les plaques ordinaires ; il suffit d'observer et de pratiquer.

Développement. — La plaque étant exposée et le châssis rentré au laboratoire, verser tout d'abord dans une cuvette propre 100 à 120 centimètres cubes de la solution révélatrice A pour une plaque 13 × 18, et dans une autre cuvette la même quantité de solution B.

Ces bains préparés, faire l'obscurité complète dans le laboratoire, retirer avec soin la plaque de son châssis, donner un léger coup de blaireau sur la surface sensible, porter la plaque dans le bain A, agiter la cuvette pendant quelques secondes pour imbiber régulièrement la couche et laisser ensuite le développement s'opérer pendant 5 minutes (1). Retirer la plaque après les 5 minutes, laver le cliché à grande eau pendant 15 à 20 secondes (plus longtemps si on veut), puis l'immerger, toujours dans l'obscurité, dans le bain B (bichromate), attendre quelques secondes pour que le bain acide neutralise l'action du révélateur, qu'un lavage sommaire n'aurait pas enlevé.

Si on ne voulait qu'une image négative, il suffirait, après développement et lavage, de fixer l'épreuve dans le bain C.

PREMIER DÉVELOPPEMENT

A.	Eau distillée, q. s.	1 000 c. c.	Cette opération donne l'image négative ; il est nécessaire de l'effectuer en pleine obscurité. Durée du développement : 5 minutes.
	Métol	4 gr.	
	Sulfite de soude anhydre (2)	50 »	
	Hydroquinone	2 »	
	Carbonate de potasse desséché	30 »	
	Bromure de potassium	1 »	
	Hyposulfite de soude (solut. au $^{1}/_{100}$)	15 c. c.	

Lumière blanche. — A partir de ce moment, effectuer les autres opérations à la lumière blanche, celle du jour de préférence.

Transformation de l'image. — La solution de bichromate acide (B) possède la propriété de dissoudre l'argent réduit formant l'image négative, autrement dit, de démasquer les parties impressionnées destinées à donner l'image réelle ou positive.

En suivant au grand jour la transformation qui se produit graduellement, on arrête l'opération dès qu'on voit l'image bien dépouillée, ce qui exige une immersion de 2 minutes environ dans le bain B :

INVERSION DE L'IMAGE. — DISSOLUTION DE D'ARGENT

B.	Eau distillée, q. s.	1 000 c. c.
	Bichromate de soude ou de potasse.	8 gr.
	Acide sulfurique	12 c. c.

Deuxième développement. — Même formule (A) que pour le premier développement.

La transformation de l'image négative en image positive nécessite les deux opérations indiquées ci-contre ; elles doivent s'effectuer à la lumière blanche, celle du jour si possible.

Le bain B dissout l'argent formant l'image négative ; il est bon d'agiter la cuvette pendant cette opération.

Durée de l'immersion : 2 minutes environ.

Lavage. — Après dissolution de l'argent, laver environ 30 secondes pour éliminer le bichromate.

Deuxième développement. — Après le lavage, plonger la plaque dans le bain A ; on peut utiliser celui qui a déjà servi à révéler l'image négative ; il sera rejeté ensuite.

Durée du second développement : 3 minutes environ.

Il ne reste plus, à ce moment, sur la plaque que le bromure d'argent non impressionné pendant l'exposition et qui n'a été attaqué ni par le bain A, ni par le bain B. C'est ce bromure d'argent qu'il s'agit maintenant de réduire pour compléter l'image positive.

A cet effet, retirer la plaque du bain B et la rincer soigneusement pendant 30 à 40 secondes pour éliminer le plus possible le bichromate retenu par la gélatine. Au second développement, ce sel formerait un puissant retardateur et pourrait laisser une coloration jaune générale sur l'image définitive.

Nous indiquons au tableau ci-après (préparations accessoires) le moyen très simple de détruire, avant le second développement, tout ce qui peut rester de bichromate dans les plaques.

Deuxième développement. — Après destruction du bichromate et lavage, porter la plaque dans le révélateur A. Si on a conservé le bain qui a servi à révéler l'image négative, on l'emploiera pour le second développement et on le rejettera après cette opération.

Dans ce bain, tout le bromure d'argent, resté inattaqué jusque-là, noircira à son tour et complètera la transformation de l'image négative en image positive.

Le développement doit se faire, de préférence, à la grande lumière du jour, mais il peut tout aussi bien s'effectuer à la lumière artificielle.

(1) Pendant la durée du développement, on peut couvrir la cuvette soit avec un carton-boite, soit avec une cuvette plus grande. Cette précaution prise, on pourra éclairer le laboratoire et même en sortir. Faire de nouveau l'obscurité pour retirer la plaque et la laver.

Dans le premier cas, 3 à 4 minutes suffisent ; dans le second cas, 5 à 6 minutes seront nécessaires, suivant l'intensité de la lumière artificielle utilisée.

Au chapitre « *insuccès*, » on verra que ce développement doit être complet si on veut éviter au fixage l'affaiblissement de l'image résultant d'une réduction incomplète.

Fixage des clichés. — En sortant du second développement, la plaque sera lavée sommairement de 20 à 30 secondes et fixée ensuite dans la solution d'hyposulfite acide C pendant 2 à 3 minutes :

Fixage des clichés (*facultatif*)

C.	Eau, q. s.	1 000 c. c.
	Hyposulfite de soude	120 gr.
	Bisulfite de soude (méta)	30 »

Tout changement dans la formule indiquée peut donner lieu à des insuccès.

Nous recommmandons surtout le sulfite anhydre, mais, à défaut, on prendra le double de sulfite cristallisé.

Il est essentiel que la température des bains employés soit comprise entre 15 et 18° centigr.

Les bains fixateurs acides dépouillent et clarifient mieux les clichés que les fixateurs à l'hyposulfite seul.

Ainsi qu'on le verra au chapitre suivant, l'opération du fixage ne paraît pas indispensable.

Dernier lavage. — Les clichés fixés seront d'abord rincés, puis lavés à l'eau courante ou souvent renouvelée pendant 20 à 30 minutes.

En général, un bon lavage de 15 minutes est suffisant, mais on peut laver plusieurs heures sans aucun inconvénient.

Sechage des clichés. — Les clichés obtenus sur les plaques « *Omnicolores* » doivent être séchés, comme tous les autres clichés, dans un endroit sec, aéré et sans poussières.

Le traitement auquel sont soumises ces plaques durcit fortement la gélatine et permet d'opérer rapidement le séchage de la couche, même devant le feu.

Cette propriété peut être mise à profit dans des cas pressés et surtout en voyage.

Vernissage. — Le vernissage des clichés se fait de la même manière que le collodionnage, en versant à froid le vernis sur la plaque et en rejetant l'excédent.

Le vernis donne de l'éclat aux images en même temps qu'il protège la couche.

Conservation des épreuves. — Quelle que soit la solidité relative des couleurs employées à la confection du réseau polychrome, nous devons conseiller néanmoins de ne laisser séjourner les épreuves au soleil que le moins de temps possible, personne n'ignorant l'action destructrice de ses rayons sur la généralité des matières colorantes.

Les insuccès et leurs causes. — Les opérations que nous avons décrites pour le traitement des plaques « *Omnicolores* » peuvent donner lieu à certains insuccès que nous allons résumer.

Mise en châssis. — Si, par erreur, la plaque a été mise en châssis et impressionnée la couche sensible faisant face à l'objectif, le développement donnera une image sans couleurs comme sur une plaque ordinaire, le réseau sélecteur n'ayant exercé aucune action sur la formation de cette image.

Pose. — Avant d'exposer la plaque, s'assurer que l'écran compensateur est bien placé et qu'il arrête tout passage de lumière blanche. Toute filtration de cette lumière arrivant à la plaque, sans traverser l'écran, donnerait des images bleues ou des clichés surexposés et inutilisables.

Sous-exposition. — Les sous-expositions ont l'inconvénient de donner, après le premier développement, des images incomplètes, sans détails, dures, paraissant enterrées, comme si le révélateur n'avait pas eu l'énergie nécessaire pour amener l'image à la surface de la plaque.

A l'inversion, l'image ne semble pas se dépouiller, elle reste terne, enfoncée dans la couche ; les couleurs sont accusées et sombres.

Quand le manque de pose n'est pas excessif, on peut améliorer l'épreuve et obtenir encore une bonne image en la soumettant à l'action d'un affaiblisseur (*voir formule ci-après*).

Surexposition. — Les clichés surexposés sont reconnaissables, dès qu'ils sont placés dans le bain de bichromate (B), en ce que l'image, vue par réflexion dans la cuvette, paraît trop développée, trop riche en détails. Après sa sortie du bain dissolvant, tous les détails ont disparu et il ne reste qu'une image faible, très claire, sans oppositions, produisant l'effet d'une épreuve rongée.

Si la surexposition était considérable, la solution B détruirait, pour ainsi dire, complètement l'image.

Avec un excès de pose faible, quoique visible, on peut améliorer l'épreuve et faire apparaître certains détails par un renforcement approprié (*voir ci-après*).

Manque ou excès de développement. — Tout cliché dont la pose est normale demande à être complètement développé.

Si on abrège la durée du développement, si on fait usage d'un révélateur non approprié aux « *Omnicolors* » ou encore, si le révélateur est trop faible ou trop froid, l'image obtenue sera superficielle. Il restera dans le fond de la couche du bromure d'argent non réduit ; celui-ci noircira plus tard au second développement et fournira une image faible, terne, dont les couleurs seront salies par du gris.

Par contre, un révélateur trop actif ou trop chaud (plus de 20°) ou un excès de développement, donnent des images rappelant celles que fournit la surexposition.

Accidents provenant de la lumière. — Une plaque ayant reçu de la lumière blanche, avant ou après l'exposition, donnera, après le premier développement, un voile noir général.

Une plaque exposée par le dos à une lumière colorée en rouge, vert, etc., donnera un positif dans lequel règnera une dominante de même couleur que celle qui a influencé la plaque ; il y aura surexposition pour cette radiation et les ombres seules accuseront cette dominante.

Si la plaque était examinée, devant la lanterne, pendant le premier développement, les rayons émis par celle-ci agiraient sur la couche sensible. Si l'action avait lieu par le dos de la plaque, il en résulterait une dominante colorée plus ou moins accentuée ; au contraire, si l'action avait lieu directement sur la couche sensible, le voile serait noir.

Traitement incomplet des plaques par le bain de bichromate (B). — En examinant par transparence la transformation de l'image, on voit s'éteindre graduellement l'image négative et apparaître l'image positive en couleurs.

En arrêtant l'action du bain avant que la transformation soit complète, l'image finale sera en partie négative et en partie positive.

Si l'action du bain B est trop prolongée, les détails disparaissent ; il en résulte une épreuve dure, vitreuse et sans détails.

Insuccès provenant du second développement. — Si le second développement est incomplet, soit parce qu'il a eu lieu à une trop faible lumière, soit par l'emploi d'un révélateur trop lent ou trop froid, soit encore parce qu'il n'a pas été suffisamment prolongé, la réduction du bromure d'argent sera incomplète, et le fixateur dissoudra ensuite toutes les parties non réduites.

Il en résultera une image veule, affaiblie, sans oppositions, et dans laquelle les couleurs réelles seront faussées par la filtration des couleurs complémentaires à travers des noirs trop faibles et trop transparents.

Fixage des clichés. — Théoriquement, un cliché en couleurs transformé en positif n'exige aucun fixage, puisque, d'une part, l'argent qui formait l'image négative a été détruit par le bain B et que, d'autre part, le bromure d'argent restant sur la plaque, après cette opération, a été entièrement réduit par le second développement.

Cependant, il peut arriver que ce second développement, pour l'une quelconque des raisons que nous avons données à l'article précédent, n'ait réduit que partiellement certaines parties de ce sel ; dans ce cas spécial, même au risque d'affaiblir un peu l'image, il est utile de fixer, c'est-à-dire de dissoudre le bromure d'argent non réduit.

Pour terminer nous donnerons ces quelques formules utilisables pour remédier aux insuccès et dont il n'y a pas lieu de s'écarter :

Préparations accessoires à l'usage des plaques « Omnicolores »

Destruction du bichromate

Eau distillée	1 000 c. c.	Après destruction de l'image négative par le bain de bichromate acide **B** et un lavage sommaire de la plaque, immerger celle-ci dans 100 c c de la solution ci-contre. La décoloration du cliché a lieu dans moins d'une minute. Laver ensuite quelques secondes et développer.
Bisulfite de soude liquide ou métabisulfite en poudre	50 »	

On peut, faute de bisulfite, remplacer ce produit par une solution de sulfite de soude cristallisé à 20 %.

Affaiblissement des clichés

Eau distillée, q. s	1 000 c. c.	Les clichés manquant de pose ou trop intenses s'améliorent en les soumettant à l'action du bain ci-contre. On suit l'affaiblissement par transparence et on arrête un peu avant d'arriver au point voulu. On lave ensuite soigneusement.
Hyposulfite de soude	150 gr.	
Ferrocyanure de potassium	10 »	

Eclaircisseur pour clichés ternes

Eau distillée	1 000 c. c.	S'il s'agit simplement d'éclaircir un cliché un peu terne, légèrement grisé, sec ou frais, on fera usage de la solution ci-contre. Laver après l'opération.
Solution de bichromate acide **B**	12 »	

Renforçateur

1.	Eau distillée	1 000 c. c.	Les clichés surexposés ou trop développés gagnent à être renforcés ; les parties trop faibles, presque invisibles, s'accentuent et reprennent leurs couleurs réelles. Laisser blanchir l'image dans ce bain, laver très soigneusement pendant une minute au moins et fixer dans la solution de sulfite ; cette solution noircit l'épreuve sans donner de teinte rougeâtre et sans dénaturer les couleurs du sujet
	Chlorure de sodium	20 gr.	
	Bichlorure de mercure	20 »	
2.	Eau distillée	1 000 c. c.	
	Sulfite de soude cristallisé	50 gr.	

VERNISSAGE DES CLICHÉS

Benzine cristallisable	100 c. c.	Le vernissage des clichés est très recommandable, même quand ils sont destinés à être doublés.
Mastic en larmes ou gomme Dammar	15 gr.	Le vernis donne de la transparence et de l'éclat aux épreuves tout en les préservant de l'humidité.

PLAQUES THAMES. — Ces plaques sont destinées à la reproduction des objets avec leurs couleurs naturelles. Elles sont basées sur le même principe que les plaques autochromes avec cette différence que l'écran de sélection est séparé de la plaque émulsionnée.

Cet écran comporte les trois couleurs habituelles en forme de disques ronds, orangés et verts juxtaposés régulièrement sur fond bleu violet. Les bandes de lumière transmises par les éléments sont sensiblement les mêmes que dans les plaques autochromes et se rejoignent en λ 5750 et λ 4900 avec cette différence que l'absorption est plus brusque et qu'il y a un peu de chevauchement entre le vert et le violet.

La sélection est bonne et l'intensité des éléments réduite au minimum nécessaire, ce qui donne à l'ensemble une grande transparence. La teinte résiduelle est légèrement bleue ou verte et peu nuisible.

La plaque émulsionnée est une plaque au gélatino-bromure de rapidité ordinaire sensibilisée, selon toute vraisemblance, au pinachrome et au pinacyanol. La sensibilité chromatique est très bonne et va jusqu'en λ 6700 et même 7000 avec de longues poses. Il y a trois maxima en λ 5400 (vert), 5900 (jaune), 9300 (orange).

Le châssis étant chargé en mettant ensemble la plaque par derrière et le réseau en avant, couché contre couche, on peut effectuer une pose relativement courte due à la transparence des éléments colorés, d'une part, et à la bonne sensibilité chromatique, d'autre part. L'écran compensateur est jaune très clair pour le même motif. Il faut poser plus que pour une impression normale puisqu'il y a à traverser la couche de bromure qui est très épaisse ; on facilite ainsi l'inversion. Cette dernière est assez difficile à obtenir convenablement. Deux moyens permettent, entre autres, d'y arriver. D'abord le voilage du cliché au dos et le développement en bain lent ; le voile vient en déduction de l'épaisseur. Ensuite on peut tirer un diapositif à l'aide du cliché développé en négatif. C'est ce procédé qui a donné les meilleurs résultats. La superposition n'y perd pas beaucoup, les éléments étant disposés d'une façon suffisamment régulière.

Les couleurs sont rendues très correctement, mais très atténuées, c'est-à-dire lavées de blanc. Ceci tient : 1° au répérage ; 2° à la diffusion due à l'épaisseur de la couche et au contact imparfait des deux plaques.

Les éléments, bien qu'assez gros (un peu plus de 100 au millimètre carré) sont assez peu visibles à cause de leur forme qui fait que les couleurs pures paraissent à peine lignées. D'autre part, la diffraction bien que considérable est peu gênante pour le même motif, car elle se produit également dans tous les sens pour les couleurs complémentaires, les écrans verts et orangés étant ronds.

Ces plaques de l'avis de M. Simmen (1) à qui nous empruntons ces détails deviendront intéressantes lorsque les fabricants seront arrivés à couler leur émulsion en épaisseur convenable sur l'écran de sélection.

IX. — Divers.

PHOTO-POUDRES A COMBUSTION LENTE. — Le Dr Novak (2) après divers essais recommande le mélange suivant :

Magnésium	1	gramme
Nitrate de cérium	0,7	»
Carbonate de strontium	0,3	»

qui développe 16 000 bougies et brûle en 5 à 6 secondes. Le suivant :

Magnésium	1	gramme
Nitrate de cérium	0,6	»
Carbonate de strontium	0,4	»

brûle en 4 secondes et demie mais ne développe que 14 000 bougies.

En additionnant le magnésium de carbonate de calcium ou de magnésium on a moins de lumière et une combustion irrégulière.

(1) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1909**, 107.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1909**, 60.

DÉMONSTRATION DIRECTE DE LA VALEUR 108 POUR LE POIDS ATOMIQUE DE L'ARGENT

A PROPOS DU DERNIER TRAVAIL DE M. RICHARDS

Par **M. G.-D. Hinrichs.**

L'Ecole de Stas a dominé la chimie pendant tout le dernier demi-siècle. Après la mort de Stas, le chef nouveau de l'école est M. Théodore W. Richards, des Universités de Harvard, en Amérique, et de Berlin, en Allemagne.

Ce maître de l'école Néo-Stasienne admet, à présent, que les travaux de Stas étaient bien inférieurs (1), que ses substances n'étaient pas pures (2) et que ses réactions étaient incomplètes (3). Enfin M. Richards conclut (*l. c.*, p. 8) : « Il est donc bien évident que toute cette matière de« mande un examen rigoureux et une revision à la lumière des connaissances modernes aussi « bien concernant la pureté des substances que la précision des analyses (4) ».

Appelé à Berlin par l'empereur d'Allemagne, M. Richards (5) décrit aujourd'hui toutes les minuties de ses opérations chimiques et de ses pesées, en tire ses rapports analytiques jusqu'au millionième et obtient la valeur du poids atomique de l'azote 14,0085 avec une erreur probable de 0,0004 seulement. Il termine l'exposé de son travail magistral par *la modeste déclaration suivante* :

« Dans ce mémoire, nous avons décrit une série d'analyses du chlorure d'ammonium. Ces analyses sont supérieures à toutes celles que l'on a jamais faites sur les points suivants : premièrement, par la pureté des corps ; en second lieu par les conditions choisies pour la sublimation du sel, et enfin par la précision des analyses.

« Le sel d'ammonium était préparé de manière à rendre la présence de toute amine très improbable ; la sublimation était conduite dans un courant de gaz ammoniac, et ensuite la même substance était resublimée dans le vide ; l'analyse était conduite avec toutes les précautions usitées dans les travaux récents, à l'Université de Harvard, tenant un compte exact de la solubilité du chlorure d'argent. Comme résultat final, il est trouvé que, si l'on prend l'oxygène égal à 16,000 et l'hydrogène à 1,0076, les trois valeurs suivantes sont démontrées :

$$Ag = 107,881, \qquad Cl = 35,457 \qquad \text{et} \qquad Az = 14,008.$$

« Premier Institut Chimique de l'Université de Berlin, **1907** et **1908.** »

Il faudra bien reproduire l'original de cette déclaration du chef de l'école Néo-Stasienne (*l. c.*, p. 20) :

« In the present paper is described a series of analyses of ammonium chloride. These analyses were superior to any other that have ever been made in respect, first, to the purity of the material ; second, to the choice of conditions for subliming the salt ; and third, to the accuracy of the analyses. The ammonium salt was prepared in such a way as to render the presence of amines very unlikely ; the sublimation was conducted first in a current of ammonia, and then the same substance was resublimed in a vacuum ; the analysis was carried out with all the care used in the recent work in Harvard University, taking due accounty of the solubility of the silver chloride. As a result, it was found that if oxygen is taken as 16,000 and hydrogen as 1,0076, the three following values result » :

$$Ag = 107,881, \qquad Cl = 35,457 \qquad \text{and} \qquad N = 14,008.$$

« Ist Chemical Institute of the University of Berlin, **1907** and **1908.** »

Les moyens de recherche. — La Société chimique allemande a reçu M. Richards avec des acclamations frénétiques et a accepté les résultats comme une révélation (voir les journaux chi-

(1) « Most of his work is unsatisfactory in the light of modern knowledge. » Richards. — *Journal of the American Chemical Society*, **1909**, january, p. 7.

(2) « Stas was never able to prepare ammonium salts wholly free from color, an evidence that he had never succeeded wholly in eliminating the carbon compounds always present in chemical substances » (*L. c.*, p. 8.)

(3) « Unfortunately... Stas extensive work... was evidently inadequate as regards taking account of the solubility of silver chloride... is the second cause of doubt concerning Stas's work » (*L. c.*, p. 8).

(4) It is clear, therefor, that the whole subject needs a thorough investigation and revision in the light of modern knowledge concerning both the purity of materials and precision in analysis ».

(5) *Journal Am. Chem. Soc.*, janvier **1909**, p. 6-20.

miques d'Allemagne de 1907). De plus, on lui a donné tous les moyens de travail dans la plus grande université de l'Empire [1]; on lui a aussi donné deux aides expérimentés qui l'ont servi avec beaucoup de zèle : MM. Paul Köthner et Erich Thiede, dont les noms sont associés avec celui de M. Richards sur le titre de ce travail accepté comme vraiment magistral et définitif. Enfin, l'Institut Carnegie, de Washington, lui a versé 120 000 francs [2] pour l'aider à obtenir l'outillage nécessaire.

Les poids atomiques admis. — Voici les valeurs admises à un demi-siècle d'intervalle :

	Ag	Cl	Az
Stas, **1860**	107,93	35,457	14,044
Richards, **1909**	107,881	35,457	14,008
Perte, en un demi-siècle	0,049	0,000	0,036

Tous les chimistes ont accepté les nombres de Stas, et ils font de même à présent pour son successeur.

Voyons si ces recherches de M. Richards méritent la faveur qu'on leur a accordée à Berlin. Elles viennent de paraître, nous l'avons déjà dit, dans le *Journal de la Société chimique américaine* (cahier de janvier **1909**, p. 6 à 20) sous le titre :

« Nouvelles recherches sur les poids atomiques de l'azote et de l'argent »

La réaction employée est la conversion du chlorure d'ammonium en chlorure d'argent. Donc, pour nos valeurs absolues : Ag = 108, Cl = 35,5, Az = 14 et H = 1 + π = 1,007813 (*Comptes Rendus*, nov. 2, **1908**, p. 797), *le rapport atomique* est :

$$R = \frac{AzH^4Cl}{AgCl} = \frac{53{,}53125}{143{,}5} = 0{,}37304$$

donnant les variations Δ pour l'accroissement de 0,1 du poids atomique :

Pour	Az	Cl	Ag	H
Δ	+ 70	+ 44	— 26	+ 279

On voit que cette réaction est la plus précise pour l'hydrogène et la plus émoussée pour l'argent ; c'est-à-dire qu'une erreur dans l'hydrogène aura une influence dominante sur le résultat final. Comme on ne veut point déterminer le poids atomique de l'hydrogène, mais plutôt celui de l'argent et de l'azote, le choix de la méthode n'est pas la meilleure.

Les déterminations analytiques [3] se trouvent (*l. c.*, p. 17). — Nous omettrons les centièmes de milligramme dans notre table ; nous verrons que les rapports analytiques obtenus sont les mêmes que ceux donnés dans le texte original avec les centièmes de milligramme.

Les centièmes de milligramme. — Notons donc, *premièrement*, que la haute précision de la publication originale américaine est tout à fait fictive, comme je l'ai démontré déjà dans un grand nombre de cas. Les centièmes de milligramme ne comptent pas — sauf pour illusionner les chimistes qui croient que cette haute précision est réelle.

La sélection illégitime. — Notons, *secondement* que M. Richards ne donne aucun résultat pour les déterminations n°s 1, 2, 5, 6, 8 et 10, c'est-à-dire pour 6 des 15 déterminations faites.

Il dit (*l. c.*, p. 18) que *deux cas* furent rejetés à cause d'insuffisance d'expérience ; mais on doit acquérir l'expérienee avant d'entreprendre un tel travail. Numéros 5, 6, 8 et 10 furent rejetés à cause du peu de substance prise ; mais c'est précisément l'effet de la quantité de matière prise qui nous permettrait d'apprendre les effets des causes inconnues des erreurs systématiques, erreurs que l'école Néo-Stasienne ne montre pas parce qu'elle n'a pas varié la quantité de matière prise.

De plus, Stas a donné toutes les valeurs numériques qu'il a obtenues, même quand il en a rejeté la détermination (voir n° 7 de ses synthèses de l'azotate d'argent).

Il faut protester hautement contre la pratique ici introduite par M. Richards, d'exclure 6 déterminations d'un total de 15, c'est-à-dire d'exclure 40 % des déterminations faites.

Par une telle sélection de 60 % des analyses faites, on peut sans doute obtenir une haute concordance, c'est-à-dire une toute petite erreur probable, ce signe trompeur d'une haute certitude forcée sur la chimie américaine par M. Clarke.

(1) Le premier Institut chimique de cette Université a un budget annuel de 100 000 francs.

(2) *Science*, vol. XXIX, p. 104 janvier 15, **1909**.

(3) Une note nous informe que toutes ces déterminations furent faites à Berlin par M. E. Tiede, avec la collaboration de M. Köthner après que M. T.-W. Richards avait dû retourner à Harvard.

Mais c'est bien M Richards qui a adopté ces résultats comme les siens et les a déclarés les plus parfaits jamais obtenus (voir *supra*). De plus, c'est M. Richards qui est connu et qui a adopté la responsabilité.

C'est aussi un exemple sans pareil dans l'histoire des déterminations des poids atomiques. C'est produire une concordance toute fictive.

Table du travail de laboratoire de M. Richards. — Comme nous l'avons déjà dit, nous avons supprimé les centièmes de milligrammes comme fictifs ; mais nous donnons aussi les rapports analytiques calculés par M. Richards, de ses pesés au centième du milligramme. La concordance de ces rapports Richards avec les nôtres donne la preuve que les centièmes de milligramme n'ont aucune valeur réelle :

Nos	Pesée des chlorures (gr.)		Rapport analytique		Nos	Pesée des chlorures (gr.)		Rapport analytique	
	d'ammonium	d'argent	au $^1/_{10}$ mgr. Hinrichs	au $^1/_{100}$ mgr. Richards		d'ammonium	d'argent	au $^1/_{10}$ mgr. Hinrichs	au $^1/_{100}$ mgr. Richards
1	—	—	—	—	9	1,3658	3,6596	0,373 21	0,373 21
2	—	—	—	—	10	—	—	—	—
3	2,0209	5,4147	0,373 23	0,373 22	11	1,6194	4,3391	21	21
4	2,2389	5,9990	21	22	12	1,9380	5,1922	25	24
5	—	—	—	—	13	2,8906	7,7456	22	22
6	—	—	—	—	14	1,3141	3,5208	24	22
7	1,5528	4,1608	20	21	15	1,8209	4,8792	20	20
8	—	—	—	—					
Moyenne						1,86		0,37322	0,37322

L'excès analytique. — La moyenne du rapport analytique trouvé est 0,37322 lequel dépasse le rapport atomique donné 0,37304 de 18 unités de la cinquième décimale : c'est *l'excès analytique*, $e = +18$ pour toute l'opération chimique dans laquelle entrent les quatre éléments Ag, Cl, Az et H.

Les écarts. — Comme première approximation, nous pouvons proportionner l'excès également, qui donne $+4,5$ pour chacun des quatre éléments.

En divisant cette valeur par la variation Δ de l'élément, nous obtiendrons l'écart du poids atomique en dixièmes, parce que Δ est la variation du rapport pour l'accroissement du poids atomique d'un dixième de l'unité. Donc les écarts, et finalement les poids atomiques, seront :

Pour	Az	Cl	Ag	H
Ecart	+ 0,006	+ 0,010	— 0,018	+ 0,0015
Poids atomique	14,006	35,510	107,982	1,0093

Valeur de l'opération chimique. — Comme nous l'avons prévu, l'écart est très petit pour l'hydrogène, vu que son poids atomique est connu avec une haute précision. Pour l'azote et le chlore, l'écart est de près d'un centième, et pour l'argent un peu au-dessous de deux centièmes.

Valeurs de M. Richards. — Les valeurs des poids atomiques proclamées par M. Richards sont tout à fait incompatibles avec ses analyses, comme on peut le voir par la comparaison ci-jointe :

Richards	Ag	Cl	Az
Analyse	107,982	35,510	14,006
Proclamation	107,881	35,457	14,008
Ecart avec l'analyse	— 0,101	— 0,053	+ 0,002

Où est l'erreur? — Dans notre calcul il n'y a aucune hypothèse : l'écart trouvé donne exactement les valeurs déterminées par l'analyse de M. Richards.

Par quelle méthode M. Richards a-t-il faussé les résultats de ses analyses? C'est cette question qu'il nous faut examiner pour comprendre l'énigme du conflit des résultats.

Réponse. — On trouve la réponse à cette question dans le *Mémoire* de M. Richards, p. 18 et 19.

On voit qu'il n'a point du tout tiré ses valeurs directement de ses analyses tant vantées au sel ammoniac, mais qu'il a combiné deux autres séries d'analyses avec celle du chlorure d'ammonium.

Il faudra donc étudier ces analyses aussi et enfin étudier la *méthode de combinaison de ces trois séries d'analyses* qu'il a employées.

Rapport chlorure : métal. — La première opération chimique (*l. c.*, p. 19) donne le rapport analytique du chlorure d'argent au métal.

Nous l'avons étudiée et en avons tiré les valeurs Ag = 108 et Cl = 35 1/2 exactement (Voir les *Comptes Rendus*, t. CXLV, p. 58-60, **1907**). Résumons-en les résultats.

Le rapport atomique est, pour Ag = 108 et Cl = 35 1/2 :

$$R = \frac{AgCl}{Ag} = \frac{143,5}{108} = 1,32870$$

donnant les variations Δ :

Pour Ag — 30 et pour Cl + 93.

Le rapport analytique, trouvé par M. Richards dans des capsules de quartz, est 1,32867 en moyenne ; les valeurs extrêmes étant très rapprochées, 1,32862 et 1,32870.

L'excès analytique est donc — 3 unités de la cinquième décimale, soit — 1,5 pour chacun des deux éléments comme première approximation.

Les écarts donc seront :

	Pour Ag	Pour Cl		Pour Ag	Pour Cl
Ecart	+ 0,005	— 0,002	Valeurs Richards	107,881	35,457
Poids atomique	108,005	35,498	Erreur Richards	— 0,124	— 0,041

Valeurs Richards. — Nous avons posé les valeurs proclamées par M. Richards et leur erreur au-dessous des valeurs directement tirées par nous des analyses de M. Richards. Comme on le voit bien, l'erreur pour l'argent est énorme !

Quelle est l'erreur commise par M. Richards ?

Le rapport azotate : métal. — La troisième série d'analyses employée par M. Richards est la fameuse synthèse de l'azotate d'argent. Donnons aussi le sommaire de ce travail que nous avons dû étudier tant de fois.

Le rapport atomique pour Ag = 108 et Az = 14 avec 3 *atomes d'oxygène exactement* est :

$$R = \frac{AgAzO^3}{Ag} = \frac{170}{108} = 1,17407$$

donnant les variations Δ pour :

Az + 93 ; Ag — 53 ; O + 278.

Le rapport analytique trouvé par M. Richards est $r = 1,57479$, donnant l'*excès analytique* $e = r - R = + 72$.

Comme première approximation, on obtient pour chacun des trois éléments l'excès analytique + 24.

Ecarts. — De la manière connue on obtient les écarts et les poids atomiques suivants :

	Ag	Az	O
Ecart	— 0,045	+ 0,026	+ 0,009
Poids atomique	107,955	14,026	16,009
Proclamé par R	107,881	14,0085	16,000

On voit que ces valeurs de Richards sont aussi erronées.

Vrai nombre d'atomes d'oxygène $3 + x$. — Nous avons récemment montré (*Moniteur Scientifique* pour février **1909**) que les écarts de Ag, Az et O deviennent nuls si le nombre d'atomes d'oxygène était 3,005 au lieu de 3,000 exactement.

Comparaison de tous ces résultats. — Mettons toutes les valeurs ainsi obtenues dans une seule table, dans laquelle nous mettrons aussi les valeurs proclamées par M. Richards, et qu'il avait tirées de ses analyses :

TABLE DES OPÉRATIONS ET DES VALEURS

Opération	1	2	3		1, 2, 3
Rapport	$\frac{AgCl}{Ag} = a$	$\frac{AzH^4Cl}{AgCl} = b$	$n = 3$ $\frac{AgAzO^3}{Ag} = c$	$n = 3 + x$	a, b, c RICHARDS
Poids atomiques Hinrichs					
Ag	108,005	107,982	107,955	—	107,881
Cl	35,498	35,510	—	—	35,4574
Az	—	14,006	14,026	—	14,0085
H	—	1,0093	—	—	1,0076
O	—	—	16,009	—	16,000

Ecarts des valeurs absolues

Ag	+ 0,005	— 0,018	— 0,045	0,000	— 0,119
Cl	— 0,002	+ 0,010	—	—	— 0,0426
Az	—	+ 0,006	+ 0,026	0,000	+ 0,0085
H	—	+ 0,0015	—	—	— 0,0002
O	—	—	+ 0,009	0,000	— 0,000
$n =$	—	—	3,000	3,005	—

Conclusions. — De cette table des résultats nous tirons les conclusions suivantes :

I. *L'opération* (1) donne les écarts les plus petits ; ils sont tout à fait minimes et absolument négligeables, ainsi démontrant que Ag = 108 et Cl = 35 1/2 exactement.

II. *L'opération* (2) est intermédiaire entre (1) et (3) en précision. Les écarts sont négligeables pour tous les éléments, excepté pour l'hydrogène, indiquant que le sel employé n'est pas exactement conforme à la formule.

III. *L'opération* (3) donne des écarts excessifs si l'on suppose que le sel contient 3 atomes d'oxygène exactement ; mais les écarts deviennent nuls pour Ag, Az et O si l'azotate employé contient $n = 3,005$ au lieu de $n = 3,000$ atomes d'oxygène.

Le résultat final est donc le suivant :

I. *L'opération chimique* (1) dans le quartz donne des écarts minimes, établissant les poids atomiques Ag = 108 et Cl = 35 1/2.

II. *L'opération chimique* (2) est beaucoup inférieure à (1) en précision, mais donne des écarts au-dessous de 0,01 pour tous les éléments, excepté l'argent, pour lequel l'écart est légèrement au-dessous de 0,02.

III. *L'opération chimique* (3) n'est pas applicable pour la détermination des poids atomiques, parce que l'azotate pesé n'a pas la composition acceptée $Ag\,Az\,O^n$ où $n = 3$ exactement, mais contient un excès d'oxygène $n = 3,005$ qui est variable.

Les valeurs proclamées par M. Richards. — Voilà les résultats définitifs des trois séries d'analyses faites par M. Richards et ses élèves à l'Université de Harvard et à l'Université de Berlin, avec l'aide de plus de 100.000 francs du fonds Carnegie.

Demandons encore une fois : Comment est-il possible que M. Richards ait tiré de ces analyses les valeurs tout autres qu'il a récemment proclamées dans le *Journal de la Société chimique américaine*, pour janvier **1909** ?

Les erreurs de Méthode chimique et algébrique de M. Richards et de toute l'école de Stas. — Dans le mémoire cité (p. 19), M. Richards dit exactement ce qu'il a fait pour tirer le résultat, lequel est en conflit grossier avec ses analyses comme on vient de le voir.

Ses méthodes d'élimination employées nécessairement éliminaient la vérité que son travail de laboratoire nous a permis d'établir solidement.

Ses méthodes de substitution algébrique sont absolument contraires à tous les principes fondamentaux de la chimie et des mathématiques ; car il représente des poids différents par un même symbole algébrique, et il représente la même quantité par des symboles différents. C'est incroyable, mais c'est ainsi.

Pour tracer sa méthode employée et pour en montrer les erreurs étonnantes et sans pareilles dans la science, nous donnerons :

Premièrement, son texte en sections courtes A, B, C, etc., et *secondement* nous montrerons les erreurs commises sous les lettres A′, B′, C′, etc., afin que l'on puisse clairement et facilement comparer le texte A de M. Richards avec notre correction A′ du même, aussi B avec B′, C avec C′, etc.

Texte de M. Richards, ses méthodes.

A. « *Le calcul est très simple*, et se fait de la manière suivante :

Soit : (1) $\frac{AgCl}{Ag} = a$; (2) $\frac{AzH^4Cl}{AgCl} = b$; (3) $\frac{AgAzO^3}{Ag} = c$.

B. « *Les trois poids atomiques supposés inconnus* peuvent être représentés comme suit :

$$Ag = x ; \quad Cl = y ; \quad Az = z.$$

« Du travail de Morley sur l'hydrogène on peut accepter H = 1,0076 si l'oxygène = 16. »

C « *Substituant ces valeurs* dans les équations (1), (2) et (3), nous obtiendrons les équations « suivantes :

(4) $x + y = ax$; (5) $z + y + 4,0304 = b(x + y)$; (6) $x + z + 48,000 = cx$

« d'où par élimination et par substitution on obtient (¹) :

(7) $$x = \frac{43,9696}{c - 1 - b + (1 - b)(a - 1)}.$$

(1) Le texte a ici une erreur de signe donnant un poids atomique négatif pour l'argent. Je demande pardon d'avoir osé le corriger.

D. « Les valeurs a, b, c, étant connues, comme nous les avons données, il tire de (7) :

x = Ag = 107,881

« et ensuite il trouve par (4) : y = Cl = 35,4574

« et enfin par (5) : z = Az = 14,0085

« et dit :

E. « Ces trois valeurs des poids atomiques de l'argent, du chlore et de l'azote sont tout à fait « indépendantes de tout travail autre que le travail le plus récent [1], reposant directement, pour « l'azotate d'argent et l'eau, sur l'étalon international O = 16. »

Les erreurs de M. Richards.

C'est donc de cette manière que M. Richards a obtenu les valeurs qu'il a proclamées et lesquelles seront décrétées prochainement par le conclave international (Voir *Journ. Am. Chem. Soc.*, january **1908**, p. 6, top. B).

Cette méthode est fausse en chimie et absurde en mathématique. Voyons un peu, allons pas à pas, de A à B, à C, etc.

A'. — Les trois rapports sont mutuellement tout à fait indépendants et différents ; ils n'ont aucune relation entre eux. Chacun de ces rapports analytiques donne une valeur pour l'argent, mais ces trois valeurs pour Ag, tirées de ces trois rapports analytiques, sont différentes entre elles et n'ont point de relations directes. Nous avons trouvé pour Ag, le poids atomique de l'argent (voir plus haut) :

		Ecart
De (1)	Ag = 108,005	+ 0,005
De (2)	Ag = 107,982	— 0,018
De (3)	Ag = 107,955	— 0,045

Ces valeurs ne sont pas seulement des *quantités différentes*, mais sont de précisions différentes aussi. On ne peut jamais poser ou traiter de telles quantités comme des quantités égales. Elles sont des valeurs expérimentales pour la même quantité inconnue, Ag ; mais elles ne sont point la même quantité, car la valeur réelle de Ag reste encore inconnue !

B'. — Si donc on représente ces valeurs par le même symbole chimique Ag, on sait très bien que la valeur numérique représentée par ce symbole chimique dans les trois rapports (1), (2) et (3) n'est point du tout la même.

Mais si l'on remplace le *symbole chimique Ag* par le *symbole algébrique x*, on a posé les diverses valeurs Ag des rapports (1), (2) et (3) *égales entre elles, ce qui est contraire aux faits connus.*

Quand on sait que la valeur des trois quantités sont essentiellement (et dans la pratique, nécessairement) différentes, on ne peut les représenter par le même symbole algébrique.

On ne peut changer les choses différentes en des valeurs égales tout simplement en les représentant par le même symbole.

C'. — Donc toute cette élimination est fausse, car ce que nous avons montré pour x est vrai aussi pour y et z.

L'expression finale pour x par (7) est d'une forme et d'un usage encombrant, et ne peut pas donner des valeurs d'une précision connue.

Que l'on veuille bien comparer nos calculs directs et très simples par différences et parties proportionnelles dont on peut toujours déterminer le degré de précision.

L'équation (7) est tout à fait fausse, mais elle est aussi barbare !

D'. — Donc, ces valeurs a, b, c ne peuvent pas du tout donner les valeurs Ag, Cl, Az, car les x, y, z, n'ont aucune existence chimique réelle. Chacun de ces rapports a, b ou c donne une valeur spéciale pour Ag, etc.

E'. — Les valeurs proclamées par M. Richards ne sont donc pas fondées sur les rapports analytiques, déterminées par son travail de laboratoire, mais il a tâché de les déterminer par une égalité erronée et réellement impossible des résultats expérimentaux essentiellement différents.

Par exemple, *la valeur Ag = 107,881 de Richards tombe tout au dehors de toutes les valeurs possibles de ses analyses ;* car la valeur donnée par son rapport de l'azotate est beaucoup au-dessus de la valeur proclamée 107,881, laquelle n'est fondée que sur la combinaison d'erreurs chimiques et algébriques que nous avons indiquées.

Conclusion finale. — Voilà donc la minutie d'opération chimique combinée avec une réduction erronée et une élimination irrationnelle qui a produit une série de poids atomiques proclamés les plus exacts du monde, mais qui sont tous absolument imaginaires, car ils ne sont aucunement l'expression du travail de laboratoire fait dans les Universités de Harvard et de Berlin, par M. le prof. Théodore W. Richards et les plus habiles membres de son école, assisté par plus de 100.000 francs du fonds Carnegie pour un travail de plusieurs années.

Voici la plus éclatante démonstration du fait un peu trop oublié que la science chimique commence bien dans le laboratoire, mais ne peut s'y développer complètement, parce que *toute vraie science* contient essentiellement quelque chose de plus que les expériences et la matière ; c'est-à-dire les lois éternelles de la mécanique et de l'esprit.

(1) C'est-à-dire le travail de M. Richards lui-même, et non d'un autre chimiste.

VERRERIE. — ÉMAILLERIE

Sur l'altération du verre

Par **M. F. Mylius**

(*Sprechsaal*, **1908**, 390.)

Comme tous les ustensiles à l'usage de l'homme, les vases de verre sont soumis à la détérioration continuelle. Nous connaissons le verre dans la vie domestique comme une matière transparente, non miscible avec l'eau et dont la fierté amène souvent la rupture de pièces coûteuses. Les vases du Moyen Age de nos Musées laissent voir que de pareils objets peuvent avoir une longue durée avec des soins convenables.

Si nous examinons d'un autre côté les vitres de fenêtres devenues opaques dans des constructions écroulées, les vases de verre antiques avec leur surface irisée retirés de la terre, nous voyons que le verre par l'action du temps peut subir une modification fâcheuse et très nette. On peut envisager cette modification sous deux faces Il se pourrait que, comme cela arrive dans beaucoup d'autres matières (par exemple, le soufre, le phosphore, l'étain, le fer du commerce, etc.), il s'agisse d'une transformation moléculaire modifiant l'état de la substance mais non sa composition chimique.

Mais l'état vitreux à ses limites et à haute température le verre perd son éclat et, sans modification de sa composition chimique, passe à l'état de masse blanche cristalline (porcelaine de Réaumur). Cette tendance à la dévitrification est considérée comme assez gênante dans la fabrication de certains verres, elle disparaît pendant le refroidissement à température moyenne. A hautes températures, il peut abandonner de ses constituants en particules, très divisées comme dans le verre rubis, l'or ou le phosphate de chaux dans les verres laiteux. Qu'à des températures peu élevées il se produise aussi des réactions, c'est ce que nous montrent les colorations produites par la lumière du soleil, les actions thermiques du thermomètre, les phénomènes optiques qui peuvent produire la rupture des objets de verre et bien d'autres actions. Tous ces processus s'opèrent à l'intérieur de la masse amorphe sans amener de dévitrification ; ils ne peuvent être considérées comme influences détériorantes.

Dans les silicates vitreux ordinaires on ne remarque aucune modification de l'homogénéité dans un long intervalle de temps, de même que dans les limites de température de l'air. Alors que le verre ramolli par la chaleur est labile et passe à un état de plus grande stabilité, ou se comporte vis-à-vis de certains produits séparables comme une solution saturée, le verre solide au sens chimique du mot peut être considéré comme stable.

En opposition aux modifications d'état moléculaire qui se produisent à l'intérieur d'une substance homogène, il y a des influences chimiques amenant la destruction du verre qui agissent de l'extérieur sur la matière et en modifient la composition. L'eau et l'acide carbonique sont des agents par excellence de cet ordre.

L'influence détériorante de l'atmosphère joue sur la terre un rôle puissant. A la longue, les roches primitives sont désagrégées et entraînées par les eaux, des montagnes et des vallées sont égalisées et des fleuves et des mers sont comblés avec du sable ; le fond de nos fleuves est produit par ce processus de désagrégation.

En face de ces actions géologiques durables, l'altération du verre paraît un phénomène sans importance n'ayant avec elles aucun rapport ; mais on peut conclure que le verre ne forme pas autre chose qu'une masse amorphe, fondue, analogue aux roches. Le feldspath, le granite et le porphyre s'en vont par milliers de tonnes dans les verreries et quand, pour faciliter la fusion, on augmente un peu les constituants alcalins de ces roches, la même parenté se maintient et le même mode de décomposition conduit dans les deux cas aux mêmes produits terminaux.

I. — Action de l'eau sur le verre

Malgré son indifférence apparente, tout verre est soluble dans l'eau, mais ceci n'a lieu que très lentement et nullement dans le sens où il faudrait le prendre avec le gypse ou le sel marin qui abandonnent assez de la matière primitive à l'eau pour former une solution saturée. Avec le verre la solution se passe comme si chaque constituant après s'être uni à l'eau se trouvait séparé des autres par le phénomène de la dissolution, de ceux qui forment le résidu insoluble.

Warburg et Ihmori ont déjà, en 1885, parlé dans ce sens que dans cette décomposition hydrolytique de l'alcali libre (soude et potasse) passait en solution et que la silice restait indissoute avec le résidu insoluble. L'établissement de cette action de l'eau à laquelle les pierres naturelles sont soumises est devenu d'une grande importance pour la compréhension des phénomènes spéciaux à la matière qui forme le verre ; en particulier elle a servi dans la pratique à établir un mode systématique de recherches sur la résistance des verres. Il est impossible de ne pas mentionner ici que l'eau a une action pareillement décomposante sur d'autres produits industriels importants comme les savons (potassiques ou sodiques) qui sont séparés par l'eau en une portion alcaline soluble et une partie acide insoluble. Les séparations de cette sorte produites par l'eau ont même reçu la désignation spéciale de *saponification.*

La comparaison faite entre le verre et le savon peut paraître un peu cherchée au premier coup d'œil, elle est d'autant plus fondée que le verre soluble trouve un emploi toujours croissant comme succédané des savons gras.

Pour traiter un verre par l'eau il faut d'abord le pulvériser; mais même par l'emploi de températures

élevées, l'action de l'eau est incomplète ; on arrive très facilement à enlever au verre de grandes quantités d'alcalis, mais il reste ordinairemeut un résidu constant.

Dans l'action de la nature sur les roches compactes l'eau est sans cesse renouvelée, il n'y a qu'une couche superficielle mince qui est lentement modifiée ; comme celle-ci conserve sa propriété de verre, la modification subie ne se reconnaît pas à première vue.

Quand l'eau n'est pas à l'état liquide mais à l'état de vapeur comme constituant de l'air, on fait intervenir des actions hygroscopiques. Pendant que le verre attire l'eau de l'air, il se recouvre extérieurement d'une pellicule mince qui, d'après les observations de Warbourg et Ihmori, est à considérer comme une solution aqueuse d'alcali et qui colore en effet, en bleu le tournesol rouge. Ces expérimentateurs sont même arrivées à l'aide d'une balance extraordinairement sensible à constater la formation de cette pellicule aqueuse et à la mesurer.

L'acide carbonique de l'air agit sur cette solution et se combine avec l'alcali. Un courant d'air sec peut amener l'évaporation de l'eau de cette solution. Comme produit visible de cette action il reste à la surface un enduit mince ayant l'apparence des fleurs de la glace et formé de carbonate de sodium ou de potassium que le microscope laisse voir comme formé d'un aggrégat de cristaux fins. Cette croûte saline peut être enlevée facilement avec de l'eau.

Différents types de verres

On sait que la composition chimique de la matière du verre varie suivant les objets et leurs usages. A côté de la soude, de la potasse et de la silice il y a de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, de la baryte, de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de plomb, de l'acide borique en proportions variées, abstraction faite de substances comme le manganèse, le fer, l'arsenic, etc., qui sont à considérer comme constituants accessoires.

Le nombre des modifications de verre pouvant se produire avec ces substances est sans fin et on fait un emploi très étendu de la variation dans la composition dans la technique du verre. Les progrès dans la fabrication des thermomètres, dans celle des instruments d'optique et des récipients pour les divers usages n'auraient pas été possibles sans cela. Nous avons du reste encore présents à la mémoire les immenses serviees rendus dans cette voie par le laboratoire technique du verre à Iéna.

Toutes les innombrables variétés de verre se trouvant dans le commerce sont soumises à la dégradation par l'eau ; cependant la vitesse de la réaction présente des variations extraordinaires. Le verre soluble facilement fusible est celui qui s'altère le plus vite, il se compose de silice et d'alcali sans addition d'oxyde terreux. Alors que l'eau froide entraîne en dissolution de l'alcali et laisse comme résidu de la silice hydratée, en élevant la température de la silice passe en solution et à 100° on obtient une solution de toute la substance elle-même. Le verre soluble est employée dans la technique principalement comme solution visqueuse, tandis qu'il est trop altérable pour la confection de récipients. Le verre de quartz obtenu par fusion de la silice pure n'est pas altérable au contraire, car ne contenant pas d'alcali il ne peut subir ancune action de la part de l'eau. Entre ces deux types extrêmes de verres, au point de vue de l'action de l'eau, se placent les différents verres utilisés dans la pratique, produits dont la teneur en oxydes terreux détermine des différences assez grandes vis-à-vis de l'altérabilité par l'eau. Il est facile de comprendre que les différentes sortes de verres à haute teneur en alcalis et teneur modérée en matériaux terreux sont plus aptes à se laisser attaquer par les réactifs, surtout quand ils se rapprochent par leur composition du verre soluble.

Les ustensiles pour usages domestiques (bouteilles, coupes, vitres, etc.), ont provoqué une concurrence centenaire dans les verreries pour arriver à établir des produits d'une résistance suffisante. Il en est autrement pour les appareils employés dans la chimie et la physique. L'attaque des instruments de verre par l'air et l'eau est bien connue de tous ceux qui travaillent dans les laboratoires. S'il s'agit d'éviter la corrosion des niveaux d'eau pour l'astronomie et la géodésie, l'opacification des lentilles et des prismes en optique, la diminution de pouvoir isolant des appareils électriques et la corrosion fâcheuse des tubes de verre dans les bains on a toujours à tenir compte de l'altérabilité du verre par l'eau. De même le chimiste a à tenir compte de l'attaque du verre par l'eau. Il ne s'agit pas ici des corrosions ou des dépôts de sels sur les surfaces, mais des constituants du verre qui passent en solutions aux dépens des ballons et des béchers et qui plus tard, provoquent des erreurs dans les analyses. Pour des travaux de précision particulière (comme les déterminations de poids atomiques) on a depuis plus de 50 ans tenu comme indispensable d'obtenir des récipients de verre résistants et tout récemment on a entrepris à Iéna des recherches qui ont eu beaucoup de retentissement.

Pénétration de l'eau, écaillage et dévitrification

Dans les verres de qualité médiocre l'apparition d'un dépôt de carbonate alcalin n'est pas le seul signe d'une altération en route de se produire. Veut-on débarrasser l'objet (par exemple un fragment de tube ordinaire) de la couche de sel qui le couvre, après dessiccation il paraît inaltéré ; un échauffement modéré (à 100° environ) provoque un départ de la surface attaquée qui se détache en pellicules du corps du verre. Cet effeuillement est un deuxième indice de l'altérabilité. Des objets montrant un semblable défaut sont inutilisables pour les souffleurs et les chimistes.

La cause de ce phénomène est due à la pénétration de l'eau dans la substance, processus qui accompagne la formation d'une pellicule aqueuse. On peut considérer cette pénétration intérieure par l'eau comme une hydratation du verre et on est amené à la considérer comme analogue à la force qui provoque la formation des hydrates cristallisés. L'absorption de la vapeur d'eau par le verre au point de vue de son action corrosive a été étudiée par Bunsen.

Partout où le verre est en contact avec de l'eau ou des solutions salines ou acides il se produit d'après les observations de Vogel et Reischauer, Schott, etc., un départ d'alcali en même temps qu'une

absorption d'eau et celle-ci est d'autant plus importante que le verre renferme plus d'alcali à l'origine. Cette absorption de l'eau correspond à peine à nos modes de représentation habituelle cependant Foerster (1) qu'à haute température le meilleur verre ne résiste pas complètement à l'attaque de l'eau. L'attaque profonde des tubes de niveau dans les chaudières en est la meilleure preuve. Là, il n'y a pas que l'eau à l'état liquide qui agisse, il y a aussi la vapeur d'eau qui conduit également à une hydratation. La pénétration du verre par la vapeur d'eau à 200° a été étudiée spécialement par Barus.

Dans le cas de verre soluble riche en alcalis, on considère le verre comme contenant de l'eau et, suivant sa teneur pouvant présenter divers degrés de viscosité, comme dans un état précédant la solution aqueuse. Ceci est valable aussi quand il s'agit de verres calcaires et alumineux. En opposition au verre soluble l'absorption d'eau par les verres proprement dits est très limitée. Le domaine de l'équilibre chimique qui vient ici en question n'a jusqu'ici trouvé aucune attention du côté scientifique. L'eau introduite par voie hygroscopique sur la couche superficielle d'un verre est à considérer avec droit comme une « pellicule aqueuse permanente » pour la distinguer de la « pellicule aqueuse temporaire » placée dessus et qui forme une solution étendue. Il n'est pas douteux que la décomposition d'une masse limitée par une quantité d'eau limitée ne conduise à un équilibre chimique dans lequel la solution de verre et le résidu vitreux ne soient pas modifiés. Le cas n'est pas autre lors de l'action de l'eau sur une couche de bois ou de colle. Tandis que l'humidification met plusieurs heures, la pénétration des couches épaisses de verre durerait plusieurs siècles. Au point de vue de l'altérabilité l'observation est rendue plus difficile d'une manière peu commune par cette vitesse de réaction très faible. Dans une bouteille remplie d'eau pure, l'attaque des parois s'est pas reconnaissable au bout de plusieurs mois et personne n'a le temps d'attendre jusqu'à l'équilibre final.

Comme exemple de l'importance technique de l'absorption de l'eau dans l'usage des objets de verre et de l'écaillage du verre on peut parler des tubes en verre employés comme séparateurs des plaques de plomb dans les accumulateurs électriques. Après 15 ans de séjour dans l'acide sulfurique étendu, le verre s'était modifié et recouvert d'un enduit de 0,01 mm. (non visible à l'œil) ; celui-ci contenait 6 °/₀ d'eau. Dans le vide, la production de fissures superficielles devenait visible ; un échauffement régulier provoquait de l'écaillage. Celui-ci provenait du départ de l'eau du verre, ce qui occasionne une diminution de volume et un départ de la couche attaquée par la masse du verre exempte d'eau. Pour l'expulsion de l'eau, une température de 500° est nécessaire. Les pellicules qui se détachent sont encore claires et vitreuses.

Un phénomène tout à fait différent de l'écaillage a lieu quand on chauffe vivement un pareil tube de verre dans une petite flamme de Bunsen. Aussitôt qu'on atteint une température de 400° il se produit une tache blanche porcelanique qui s'accroît concentriquement à mesure que l'échauffement se poursuit. Ici l'écaillage n'a pas lieu. C'est une sorte de dévitrification qui se produit pendant que la couche de verre vitreuse hydratée est devenue une écume dense, par suite du dégagement de petites bulles de vapeurs d'eau. Jusqu'ici, il ne se produit que des corps solides. La cause du passage subit de la couche de verre incolore à l'état de masse porcelanique blanche n'est pas reconnaissable à l'œil nu, l'homogénéité obtenue à 400° se laisse voir avec un fort grossissement.

L'explication de cette dévitrification subite est une certaine plasticité de la substance vitreuse encore hydratée que l'on obtient en chauffant (on peut ramener à ce processus la production de la pierre ponce dans la nature).

En comparant analytiquement les résultats de l'action de plusieurs années des acides étendus avec le verre original, on trouve que pour 100 parties de silice, il part 11,1 °/₀ d'alcalis et que 8,1 °/₀ d'eau sont absorbés :

	Verre original	Verre altéré en écailles
SiO^2	70,3	71,7
SO^3	0,4	0,4
Al^2O^3 (Fe^2O^3)	0,6	0,6
MnO	0,05	0,05
MgO	0,1	0,1
CaO	6,4	6,7
Na^2O	12,0	10,9
K^2O	10,3	3,9
H^2O	—	5,8
Total	100,15	100,15

Cette modification du verre si remarquable au point de vue physique se trouve limitée au point de vue chimique d'une manière plus étroite.

Dans ce cas, avec un verre de mauvaise qualité, qui ne renfermait que 1,5 °/₀ de chaux, au bout de trois ans d'action d'acide sulfurique étendu il s'était formé une couche de verre modifié non visible mais contenant 12 °/₀ d'eau ; là, pour 100 parties d'acide silicique il se perdait 30,6 °/₀ d'alcali et l'absorption de l'eau était de 15,5 °/₀. Les tubes ainsi corrodés laissaient voir au bout d'une exposition de un mois à l'air des fissures superficielles, cependant on n'observait pas d'écaillage, de même en chauffant le verre lentement. En portant rapidement la température à 400° il y eût dévitrification.

Les exemples cités montrent que les phénomènes qui conduisent à la connaissance des altérations du verre en contact avec l'eau sont de nature multiple.

(1) *Zeits. analyt Chemic.*, **1894**, XXXIII, 322.

II. — Détermination de l'altérabilité

On a toujours désiré, partout où l'on emploie le verre à l'état solide, trouver dans le verre non seulement une résistance aux actions mécaniques mais aussi une résistance aux actions chimiques. Pour son emploi dans quelques branches de la technique le verre doit répondre à certaines qualités physiques (constantes optiques et thermiques, dureté, élascité, etc.), dans lesquelles la composition et la résistance jouent un rôle plus étendu. Des méthodes, permettant d'évaluer l'altérabilité, étaient donc un besoin pour l'industrie. On s'aperçut bientôt que les observations directes de l'altération naturelle ne suffisaient en aucune manière, car on aurait eu besoin d'effectuer des observations pendant des mois et des années, de plus, l'on n'aurait eu que des dépôts de sels irréguliers ou des phénomènes de dévitrification divers qui ne se seraient pas appropriés à une différentiation quantitative. Il était donc naturel de s'efforcer à rendre l'altérabilité plus marquée en se servant de procédés plus expéditifs.

A. — Prise des essais

Une élévation de température permet d'élever notablement la teneur de l'air en eau ; une atmosphère chaude saturée d'eau devra naturellement produire l'altération en un temps beaucoup plus court que celui qui est nécessaire dans les conditions climatériques ordinaires. D'après E. Zschimmer [1] qui proposa ce principe de l'augmentation de l'altérabilité pour l'essai des verres d'optiques, on mouille (entre 20 et 80°) la surface de ces verres avec de petites gouttes et l'on a recours au microscope pour reconnaître l'altération.

La quantité de vapeur d'eau saturée qui se dépose sur la surface des verres alcalins dépend de quatre conditions : 1° De la température de la vapeur ; 2° Du temps d'action ; 3° De l'affinité de la surface polie ; 4° De la composition chimique du verre.

L'usage de cette méthode dans la technique est restreinte par suite de l'emploi d'appareils d'un maniement délicat.

Les essais paraissent plus commodes quand on les effectue à une température moyenne et quand l'humidité de l'air est remplacée par un réactif plus énergique.

Rudolph Weber [2] qui a rendu à l'industrie du verre des services durables introduisit dans la pratique des verreries l'essai dit à l'acide chlorhydrique. Dans ce procédé, l'objet de verre est exposé pendant 24 heures dans une atmosphère de vapeurs d'acide chlorhydrique et montre alors, quand on le porte à l'air, un enduit blanc de chlorure alcalin qui devient d'autant plus fort que l'altérabilité du verre est plus grande. Ce mode d'essai simple conduisit à des recherches systématiques pour étendre ce principe qui amena des améliorations dans l'industrie verrière. Avec la spécialisation de la matière pour les différents besoins de la science on arriva à avoir besoin de la variété de verres actuels, surtout après que les établissements d'Iéna eurent rendu utilisables des verres durs et résistants. L'essai de Weber à l'acide chlorhydrique n'était plus suffisant, il permettait une estimation mais ne donnait aucune détermination exprimable en nombre.

B. — Solubilité

Une fois reconnu que l'*altérabilité* du verre et son *attaque par voie chimique* désignaient deux choses identiques, on s'appliqua de plus en plus à l'étude de la solubilité du verre dans l'eau et l'on utilisa, pour la production de résultats exprimables en nombre, deux moyens différents.

La première route suivie fut indiquée par Kohlrausch [3], elle consistait dans la détermination de la conductibilité obtenue en traitant le verre par l'eau et effectuant les mesures sur le liquide auquel il avait cédé des alcalis. Les recherches étendues auxquelles cette idée a donné lieu ont amené des critiques sérieuses, des expériences où les physiciens étaient obligés de recourir à des vases de verre. Plus de 30 verres de composition différente furent l'objet de déterminations comparatives de la part de Kohlrausch au point de vue de leur manière de se comporter avec l'eau et le résultat fut très important.

Pfeiffer [4] entreprit plus tard une série de recherches en suivant le même procédé. Haber et Schwenke [5] ont étudié plus après le principe de Kohlrausch sans le rendre utilisable pour l'industrie du verre.

L'autre voie consiste dans l'emploi de procédés colorimétriques pour la détermination des alcalis contenus dans l'eau ayant servi à l'attaque. Les solutions étendues colorent d'autant plus en bleu la teinture rouge de tournesol, en rose la solution incolore de phtaléine qu'elles renferment plus d'alcalis. Plus récemment on a proposé d'autres colorants organiques d'une sensibilité plus grande pour les alcalis ; leur emploi pour l'essai du verre a été particulièrement étudié par Liebermann.

A la « Physikalisch-technische Reichsanstalt » la solubilité des verres a été également l'objet de recherches étendues [6]. La matière était prise sous forme de ballons ronds fraîchement soufflés que l'on laissait en contact avec de l'eau entre 18 et 80°, pendant un temps déterminé.

Pour évaluer des quantités extraordinairement petites d'alcalis dans les solutions ainsi produites, l'analyse sous la forme pondérale ne peut être utilisée. Le titrage est en revanche facile à conduire avec des solutions acides millinormales si l'on emploie comme indicateur approprié une solution éthérée d'iodoéosine. La solution de verre contient par 100 centimètres cubes, moins de 0,1 mg. d'alcali ; aussi la détermination se fait-elle par voie colorimétrique. Dans ce cas on agite la solution dans un entonnoir à séparation avec la solution jaune éthérée d'iodoéosine. La solution aqueuse fixe ainsi une quantité de colorant équivalente à sa teneur en alcali et se colore en rouge pourpre. Son intensité

(1) *Zeit. f. Electrochemie*, **1905**, 629.
(2) *Dingler's polytechn. Journal*, XVII, 120, **1864** ; *Wiedemann's Annalen*, VI, **1879**, 435.
(3) *Ber. chem. Ges.*, XXIV, **1891**, 3560 ; XXIV, **1893**, 2998 ; *Wiedemann's Ann.*, XXIV, **1891**, 577.
(4) *Wiedemann's Ann.*, **1904**, IV, 143. — (5) *Zeitschrift f. Electrochemie*, **1904**, X, 143.
(6) Mylius. — *Zeitschrift für Industriekunde*, **1888**, VIII, 268 ; IX, **1889**, 50. — Mylius et Foerster, IX, **1889**, 117 ; XI, **1891**, 1482. — Foerster, *Ber. chem. Ges.*, XXV, **1892**, 2494 et XXVI, **1893**, 2915 ; *Zeits. Industrie K.*, XIII, **1893**, 457 ; *Zeits. analyt. Chem.*, XXXIII, **1893**, 299 ; XXXIV, **1894**, 381.

de coloration peut servir de mesure pour la quantité de soude ou de potasse contenue dans la solution de verre. On rapporte cette quantité à la surface du verre et l'on exprime l'attaque en milligrammes d'alcali (Na^2O) par mètre carré.

Solubilité. — Pour donner un coup d'œil sur la manière dont se comportent les verres soufflés vis-à-vis de l'eau, on a rempli un certain nombre de bouteilles d'eau chaque jour à 18° puis l'on a dosé successivement les alcalis dissous dans l'eau. Voici les valeurs pour quelques jours :

Soude en milligrammes par mètre carré

Nos	1 jour	2 jours	3 jours	10 jours	20 jours	Nos	1 jour	2 jours	3 jours	10 jours	20 jours
1	2,3	0,3	0,3	0,07	—	6	18,9	5,3	1,6	0,6	0,31
2	3,0	0,7	0,5	0,08	0,02	7	20,2	6,5	2,0	0,9	0,45
3	3,1	0,7	0,4	0,14	0,05	8	34,0	10,1	1,6	0,7	0,39
4	4,2	1,6	1,1	0,52	0,28	9	50,0	11,1	5,3	2,3	1,26
5	7,6	2,8	2,1	0,1	0,53						

Dans le traitement du verre par l'eau, on voit qu'il y a un fort départ d'alcalis avec le temps, dont la conséquence est que les récipients pour usage chimique s'améliorent chaque jour. On peut donc améliorer des vases en faisant agir sur eux de l'eau que l'on renouvelle jusqu'à ce que l'on ne constate plus de quantités notables d'alcalis.

Ce moyen d'amélioration des récipients de verre avait déjà été proposé par Warbur et Ihmori (1). Kohlrausch a vérifié par des mesures poursuivies sur l'obtention de l'eau pure, son exactitude. On a pu tirer parti de cette méthode en analyse.

Avec des verres de qualité médiocre on n'arrive point à réaliser cette amélioration complètement. On ne peut qu'obtenir au début une forte diminution du départ des alcalis avec le temps ; la surface d'un verre saturée d'eau conserve toujours sa pénétrabilité pour l'alcali dont la quantité passant en solution devient proportionnelle au temps.

Objet en verre et matière vitreuse. — Quand on étudie la solubilité du verre sur des objets dont la surface est mesurable, les nombres trouvés se rapportent alors à un seul objet et caractérisent sa nature chimique. On n'a pas pourtant une opinion sur la manière dont se comporte chimiquement le verre avec lequel les objets sont faits, car on ne peut pas avoir l'assurance que la matière vitreuse a conservé le même caractère originel à la surface des objets. Ceci ne se justifie pas ; on doit plutôt supposer que pendant le soufflage du verre dans l'usine, de l'alcali a été volatilisé, ce qui a modifié la couche superficielle. Un séjour plus ou moins prolongé à l'air humide ou dans l'eau augmentera cette modification et l'on voit aisément que la détermination de solubilité effectuée sur un verre nettoyé doit fournir un nombre moins élevé que si l'on opère sur la masse vitreuse elle-même.

Quand on se propose de faire un essai comparatif, il est donc indispensable de nettoyer l'objet ; on néglige alors le premier nombre trouvé et l'on ne s occupera que des alcalis passés dans l'eau. On a constaté qu'il était avantageux avant de procéder aux essais comparatifs, de procéder à un traitement de trois jours dans l'eau qui permet d'annihiler les causes devant amener des irrégularités à la surface du verre.

Les nombres obtenus après traitement de sept jours avec de l'eau à 18° pour les alcalis ne représentent pas l'attaque du verre mais caractérisent l'allure hydrolytique des différentes sortes de verre — en tenant compte des conditions toujours les mêmes — et donnent une mesure moyenne de leur altérabilité.

Dans ces essais techniques, on voit la nécessité que les verres du commerce destinés aux usages chimiques comprennent plusieurs classes (2). En comparaison avec les exemples cités plus haut relativement aux bouteilles on voit des différences notables :

Le verre a été au préalable soumis à l'action de l'eau à 18° pendant 3 jours	Traitement par l'eau à 18° pendant 1 semaine	Traitement par l'eau à 80° pendant 3 heures
Quartz	—	—
Verres d'Iéna résistant à l'eau comme le 59 III	0,0- 0,4	0,0- 1,5
» résistants comme le verre de Stas	0,4- 1,2	1,5- 4,5
» pour appareil, plus durs comme le verre d'Iéna à thermomètre 16 III	1,2- 3,6	4,5-15,0
Verres plus tendres pour appareils comme cristal plombeux	3,6-15,0	15,0 60,0
Verres défectueux	Au-dessus de 15	Au dessus de 60

Poudre de verre. — De même, pour l'emploi des objets soufflés, on peut s'assurer de la manière dont la masse vitreuse se comporte vis-à-vis de l'eau, c'est alors le cas de se servir d'objets en verre taillés. La taille conduit à des pertes incontrôlables en amenant une modification de la couche superficielle. Afin d'étudier la capacité de réaction des verres solides non altérés vis-à-vis du solvant, il est nécessaire d'opérer sur des surfaces de cassure fraîche.

L'emploi de poudre de verre pour les déterminations de solubilité a été plusieurs fois essayé. Avec les grandes surfaces déployées par de nombreux petits fragments l'action est si manifeste que l'on peut employer l'analyse pondérale. Kohlrausch a même, dans une série de recherches systématiques, pris la

(1) *Wiedemann's Ann.*, **1885**, XXVII, 481.
(2) *Comptes rendus du Ve Congrès de chimie appliquée, à Berlin*, **1903**, 678.

matière sous forme de poudre fine, impalpable, et a établi des faits d'une importance indiscutable. On a pu voir, par exemple, que le verre, déjà dans la première minute, abandonnait à l'eau des quantités notables d'alcalis après laquelle le départ diminuait notablement. Dans la solution, il se trouve à côté des alcalis d'autres constituants comme la silice, l'acide borique, la chaux en quantité plus faible que l'analyse pondérable n'en permet l'estimation. Une étude ultérieure a montré que la solubilité donne une série correspondant à l'hygrospicité, de sorte que l'on a là une propriété utilisable au point de vue de l'estimation de leur valeur pratique.

Dans le verre pulvérisé, la substance non altérée se trouve avec une surface de grosseur désirée, mais il y a cet inconvénient qu'on ne peut plus la mesurer, et elle est d'autant plus petite que les fragments sont plus faibles. Il en résulte pour l'unité de surface, une indécision assez grande. Dans leurs recherches comparatives, Mylius et Forster se sont efforcés d'amener à la même grosseur les grains de la poudre essayée en employant une série de tamis. Même avec les plus grands soins, on arrive à des résultats si peu satisfaisants que dans des préparations qui semblaient donner un grain identique, on a pu établir des écarts de 20 % sur la surface. Les recherches avec la poudre de verre ne permettent donc d'établir la solubilité sur la surface agissante qu'avec une faible précision.

C. — L'essai a l'éosine sur des surfaces mesurables

L'altérabilité et l'attaque par les agents chimiques montrent, comme on l'a déjà dit plusieurs fois, que les verres de l'industrie ont une réaction vis-à-vis de l'eau. Une méthode pour la détermination de cette dernière qui serait assez sensible pour qu'on puisse l'employer vis-à-vis de fragments de surface déterminée pourrait être d'une grande utilité pour la connaissance du pouvoir hydrolytique des différentes sortes de verre. Tandis que l'on peut avoir aisément des petits fragments mesurables de toutes les variétés de verre, on n'a pas toujours sous la main des récipients pour les déterminations de solubilité et le verre d'optique principalement ne se rencontre qu'en fragments compacts. Un procédé d'attaque colorimétrique paraît devoir suffire à remplir ces conditions.

Nous avons déjà parlé plus haut de la solution jaune d'iodoéosine dans l'éther qui peut servir de réactif des alcalis. On sature d'eau cette solution et on la met en contat avec un fragment de verre ; au bout de quelque temps elle se colore en rouge. L'action du verre se fait sentir ici, et il se produit une solution d'alcali qui se combine avec une quantité correspondante d'alcali. Il se forme avec l'iodoéosine $C^{20}H^{8}I^{4}O^{5}$ des dérivés métalliques $Na^{2}C^{20}H^{6}I^{4}O^{5}$ et $K^{2}C^{20}H^{6}I^{4}O^{5}$. Comme le produit salin est insoluble dans l'éther, il se forme sur le verre un dépôt amorphe, vert, soluble dans l'eau avec une coloration verte dont la quantité peut se déterminer colorimétriquement.

Essais qualitatifs. — Un objet de quartz vitrifié se laisse facilement distinguer d'un objet analogue en verre. On fait sur l'objet un trait de lime et on applique dessus une goutte de solution éthérée d'éosine. Après arrosage avec l'éther, il apparaît une tache rouge avec le verre, incolore avec le quartz, car la silice ne fixe pas de colorant. Cet essai si simple ne suffit pas pour établir des différences essentielles entre les différents verres. Dans ce but, ce ne sont pas des surfaces rugueuses qui sont nécessaires, mais bien des surfaces polies, mais celles-ci sont difficiles à mesurer et à avoir de forme et de grosseur régulières. On peut utiliser pour ces déterminations qualitatives un fragment de ballon, un agitateur brisé, un morceau cassé de tube, des morceaux de vitre. On plonge le verre quelques secondes (jusqu'à 1 minute) dans le réactif, et on le lave rapidement à l'éther pur dans un autre récipient. Plus il est déposé de colorant sur la surface, plus le verre est mauvais.

On ne peut pas faire facilement de différences tant que le colorant adhère au verre ; on le porte sur un fond blanc. Pour cela on humidifie un filtre dur avec de l'eau, l'étale sur une plaque épaisse de caoutchouc et imprime la surface sur ce coussin à la manière d'un tampon. De cette sorte, on obtient un champ limité rouge, dont l'intensité permet de reconnaître la qualité du verre. Ce mode opératoire suivi avec une série de verres permettra d'établir une échelle donnant une classification des verres. D'un autre côté pourtant, la comparaison d'une échelle de teintes sur papier a des inconvénients, car l'image rouge de la surface varie suivant la sorte et la teneur en eau du papier.

La solution éthérée d'éosine a été utilisée pour étudier les tubes de verre depuis longtemps déjà ; on laisse en contact 24 heures et lave à l'éther. On observe une coloration plus ou moins rouge d'après leur qualité. La longue durée de la réaction nécessaire montre nettement que le processus hydrolytique s'effectue incomparablement plus vite sur les surfaces fraîches que sur les couches pauvres en alcalis des produits nettoyés. Substitue-t-on à ces derniers des récipients en verre non nettoyés, il est facile de reconnaître la présence de produits alcalins avec la solution d'éosine.

Essais quantitatifs. — Suivant la précision que l'on demande aux déterminations, il faut apporter au traitement par l'éosine plus ou moins de soin. L'emploi de débris de petite dimension, irréguliers ou courbés, difficiles à mesurer est peu satisfaisant. Il faut absolument les polir et on doit employer des fragments coupés à angle droit présentant une surface de 100 à 200 millimètres. On les obtient en coupant des feuilles de 5 à 7 millimètres d'épaisseur et de 2 à 3 centimètres de côté ; on les fait avec du verre pressé et les prend sur de gros fragments que l'on scie et polit. Avec une lime à arête vive on fait une entaille fine et on les sépare en deux parties. Une légère pression à la main permet toujours une séparation nette de la plaquette.

Le contact avec le réactif (solution de 0,5 gr. d'iodoéosine dans 1 litre d'éther saturé d'eau) s'opère pendant peu de temps (1 minute à 1 heure) dans un petit verre large, bouché. Avec une durée de contact plus grande, on doit apporter attention à l'influence de l'air qui rend le réactif inemployable. L'action s'opère dans des petits vases de verre bouchés et de forme appropriée. Ils contiennent aussi une petite corbeille en fil de platine ; on les remplit avec la solution, de telle sorte qu'une fois le verre introduit et le bouchon posé, tout l'air soit expulsé. L'espace au-dessus du bouchon est rempli avec une solution aqueuse d'éosinate de sodium, et l'on porte l'appareil dans un thermostat à 18°. Une fois le temps nécessaire pour la réaction écoulé, les fragments de verre soumis au traitement sont saisis avec

une pincette dorée et plongés dans l'éther, puis mis à sécher dans un papier à filtrer. Pour faire la détermination quantitative on essuie les faces du morceau de verre avec un linge humide et les débarrasse du colorant qui y adhère, de manière à ne laisser que la surface de rupture qui en soit couverte. Celle-ci est immergée à nouveau dans de l'eau à plusieurs fois puis lavée sur un verre de montre.

La solution rouge sert maintenant à la détermination colorimétrique de l'éosinate alcalin. Celle-ci repose sur ce que l'on étend une solution titrée du même colorant jusqu'à obtention de la même teinte. La teneur en colorant de ce dernier est déterminée par comparaison. On obtient la solution de comparaison en dissolvant 0,01 gr. d'iodoésine dans 1 litre d'eau alcaline ; 1 centimètre cube renferme donc 0,01 milligr. d'iodoésine et alors se combine chimiquement avec 0,00074 milligr. de soude (Na^2O) ou 0,0011 de potasse (K^2O).

Pour l'évaluation du verre, il est indifférent que le précipité soit provoqué par la soude ou par la potasse ; l'iodoésine sert de mesure commune pour les deux alcalis et la quantité trouvée sert à la mesure de la quantité trouvée ; la correspondance se trouve avec une table et un essai à 1/10. Afin de pouvoir évaluer les quantités de colorant en milligrammes, on est obligé de les rapporter à une grande unité telle que le mètre carré.

Exemple :

Volume de solution.........................	5 centimètres cubes
Surface..	180 millimètres
Volume de solution type	0,27 cent. cube

soit 0,0027 milligr. d'iodoésine ; on en tire pour 1 mètre carré :

$$\frac{1\,000\,000 \times 0{,}0027}{180} = 15^{m},8 \text{ d'iodoéosine}$$

avec 1,11 milligr. de soude ou 1,66 milligr. de potasse.

Colorimètre. — Les colorimètres employés en chimie qui servent à la comparaison des solutions colorées sont insuffisants pour le but que nous avons en vue ; il suffit ici d'employer comme colorimètre un petit entonnoir recouvert de vernis blanc que l'on a séparé par une paroi verticale en deux chambres presque égales. L'une d'elles sert à recevoir la solution rouge se trouvant sur le verre de montre. Dans l'autre chambre, on introduit d'abord de l'eau, puis on fait couler goutte à goutte suffisamment de colorant pour qu'en regardant perpendiculairement on ait la sensation de la même coloration. On a soin, par addition d'eau en quantité convenable, de faire en sorte que les volumes soient égaux, ce que l'on reconnaît aisément au niveau de l'eau dans les deux chambres. La comparaison se fait à l'œil nu ; en examinant successivement à droite et à gauche et en faisant tourner le système on arrive à l'égalité.

Quand il s'agit, en chimie, d'estimer de petites quantités de solutions colorées, on opère la comparaison colorimétrique avec deux creusets de porcelaine voisins L'emploi du colorimètre fait avec un entonnoir est à préférer à cet ancien système pour plusieurs raisons.

Il est à peine besoin de faire remarquer qu'ici où il ne s'agit que de traces de produits, on doit se contenter d'une coïncidence approchée ; on peut encore apprécier des différences d'intensité de 5 %. Avec des colorimètres plus précis, renfermant de plus grandes quantités de liquides, on peut aller plus loin et, d'après Krüss, apprécier des différences de 0,5 %.

Verres industriels. — L'emploi de la méthode de corrosion à l'éosine pour les verres de l'industrie est indépendant de leur forme et de leur couleur.

Le peu de durée de l'immersion (1 minute) donne des valeurs qui correspondent aux effets hygroscopiques des verres, par exemple :

Milligrammes par mètre carré

Verres	Iodoésine	Equivalent en son de Na^2O	Verres	Iodoéosine	Equivalent en son de Na^2O
Verre d'optique 5054..........	3	0,2	Verre de Thüringe............	20	1,5
» d'optique 3698..........	5	0,4	» à glace Rhénan.........	20	1,5
» jaune à bouteille	8	0,6	Cylindre de verre jaune.......	40	3,0
» vert à bouteille.........	14	1,0	Verre opale....................	50	3,7
» d'optique 3553...........	15	1,1	» défectueux...............	60	4,4
Récipient d'accumulateur	19	1,4			

Au moyen de ces valeurs constantes on connaît les verres précédents hydrolytiquement jusqu'à un certain point. Par comparaison avec les matériaux ci-dessus, on trouve que les quantités d'alcalis trouvées dans la pellicule aqueuse sont moindres que celles obtenues pendant le premier jour sur des surfaces de verre lavées et traitées par l'eau. Elles correspondent à l'ordre de grandeur d'après les quantités d'alcalis qui (dans l'essai technique du verre) correspondent à un traitement de sept jours à l'eau froide après extraction de trois jours.

Etude des verres d'optique. — On a dit déjà plus haut que l'hygroscopicité des verres correspond en tout et pour tout à leur solubilité. Leur altérabilité est du même ordre. C'est ce que montrent les expériences faites sur des verres d'optique qui furent examinés par la Reichsanstalt en collaboration avec Schott et Gen. à Iéna. Dix-sept sortes de verres de résistance très différente furent soumis d'un côté à l'essai à l'éosine sur leur face de séparation, d'un autre côté ils furent exposés par le Dr Zschimmer à l'altération pendant huit mois sous forme de plaques.

Les échantillons de verre, disques circulaires de 10 millimètres de diamètre, étaient exposés à l'action de l'air atmosphérique dans des auges pleines d'air et fermées (demi cylindres de 160 millimètres de long et 35 millimètres de diamètre). Ils se trouvaient donc au contact de 60 centimètres cubes d'air renfermant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique et l'on pouvait suivre leur altération au micros-

cope. Au cours de leur altération on reconnut qu'il s'était formé comme de petites gouttes. L'intensité de celles-ci montrait à l'œil (avec quelques exceptions) la même suite que les essais faits avec l'éosine :

Crown borosilicaté de Jena	0,802	1 m. c. éosine pour 1 m. c de section
» pour prisme	0,3832	2 » 1 »
» borosilicaté	0,3453	15 » 1 »
» silicaté	0,60	20 » 1 »

Au sujet de la résistance du verre O 3822 on a fait dans la pratique de l'optique les observations suivantes : on l'emploie pour les jumelles à prismes, télémètres, etc., aux places où le nettoyage de la surface vitreuse n'est pas possible. L'expérience a montré que ce verre convenait bien aux buts proposés. Le verre O 802 s'est montré encore plus résistant.

Pour la critique des verres d'optique il est important que l'on puisse se faire une idée de la durée des objets taillés après un court et simple essai sur un fragment. Cette estimation en une minute suffit pour se faire une idée sur la dureté relative des verres, l'expérience seule peut donner des renseignements plus précis.

Courbes d'éosine. — Pour avoir une caractéristique précise de l'altérabilité du verre il ne suffit pas de connaître l'attaque au début mais il faut savoir aussi comment se modifie avec le temps la vitesse de réaction. On arrive à cela pour des déterminations effectuées avec des durées différentes d'immersion. Les verres facilement attaquables demandent naturellement moins de temps. Ainsi :

Milligrammes d'éosine par mètre carré

Verres	1 minute	10 minutes	60 minutes
I. Verre soluble potassique	320	1800	—
II. » à tubes A, qualité inférieure	130	420	570
III. » à tubes B, qualité inférieure	50	100	150
IV. » à appareils	20	20	20

Tandis que, comme le montre une représentation graphique, les nombres trouvés avec l'éosine pour les verres de qualité inférieure I, II, III ne prennent plus de quantités très croissantes au delà d'une heure, le verre à appareils IV a déjà pris au bout d'une minute un état qui ne permet pas de reconnaître de changement au bout d'une heure ; un contact notablement plus prolongé avec la solution montrerait que la réaction progresse plus loin.

A l'aide des dispositions décrites les courbes d'éosine peuvent être prolongées pour les verres du commerce suivant les durées convenables. Une étude poussée plus avant a été faite avec le verre à glace Rhénan dont l'emploi multiple dans la pratique nécessite une connaissance hydrolytique particulière :

Temps d'immersion	1 seconde	1 minute	1 heure	1 jour	10 jours
Iodoéosine	15	20	21	28	33

La marche que ces nombres montrent est typique pour la résistance de ces verres. « L'état actif » qui, au début, conduit pour le verre à glaces à un fort départ d'alcali fort placé en un temps extrêmement court à un état « passif » pendant que la réaction s'accomplit dans le même sens mais avec une vitesse bien moindre. Avec une durée de réaction de 24 heures on ne précipite pas plus d'éosine de la solution que pendant une minute. Avec une durée de réaction de 9 jours la variation est encore moindre. Dans la pratique on désignera les nombres obtenus par l'essai d'une minute connue « valeurs initiales » et ils pourront se rapporter à l'hygroscopicité du verre, tandis que l'augmentation régulière de ces nombres correspondait au stade de l'altération lente.

Il est à peine besoin de dire que pour la chute de solubilité citée plus haut et la diminution de la vitesse de réaction citée ici il y a les mêmes raisons en cause, principalement la formation d'une couche superficielle résistante et pauvre en alcali qui protège le verre contre une altération ultérieure. D'après la composition du verre cette couche protectrice sera, pour l'eau d'un côté et l'alcali de l'autre, plus ou moins traversable et les quantités d'alcalis en ce qui concerne l'altérabilité de l'intérieur vers l'extérieur, se montreront très différentes.

Afin de bien caractériser chaque sorte de verre au point de vue hydrolytique par la méthode à l'éosine, on a toujours besoin d'obtenir des courbes complètes. Dans la pratique, deux déterminations suffisent, correspondant l'une à une courte immersion (1 minute), l'autre à une immersion prolongée (1 jour). La grandeur des nombres ainsi que leur rapport l'un à l'autre suffisent pour exprimer la particularité propre des différents verres. Dans les exemples qui suivent on pourra reconnaître que non seulement la valeur initiale, donne la mesure de l'altérabilité, mais qu'il y a des sortes de verres qui, pour une égale valeur initiale montrent une décomposition hydrolytique différente.

Milligrammes d'iodéosine par mètre carré

Verres	*a* Essai de 1 minute	*b* Complément de 1 jour	Essai de 1 jour $c = a + b$	Verres	*a* Essai de 1 minute	*b* Complément de 1 jour	Essai de 1 jour $c = a + b$
Verre A	1	—	1	Verre D	20	14	34
» B	6	1	7	» à glaces	20	8	28
» C	17	6	23				

Plus le complément que l'on obtient pour le nombre trouvé pour une minute est faible, plus grande est la résistance que le verre oppose à la marche de la décomposition. Les sortes de verre d'optique A, B et C avec les valeurs peu élevées 1 et 6 sont plus difficiles, le verre d'optique D avec la valeur 14 est plus facile à altérer que le verre à glace avec la valeur 8.

L'appréciation chimique du verre par des déterminations de solubilité au moyen du procédé que nous venons de décrire est assez développée pour servir à des évaluations qualitatives et quantitatives. L'éther aqueux dans le réactif correspond à l'air humide et, d'un autre côté, l'acide iodoéosinique correspond à l'acide carbonique qui joue dans l'altération du verre un rôle secondaire d'après Bunsen.

La précision du procédé à l'éosine ne peut pas être surpassée ; on peut seulement établir des différences avec effort dans des verres présentant des variations de 10 % dans leur action hydrolytique. Pour la manœuvre du procédé il est nécessaire d'avoir une connaissance de quelques sources de fautes dont on ne peut point parler ici.

L'essai à l'éosine peut être employé dans le sens large du mot sur la plupart des verres silicatés usuels. Les verres de flint à haute teneur en plomb forment une exception, car ils se recouvrent d'une couche d'éosinate de plomb insoluble dans l'eau ; le résultat de la réaction se trouve infirmé par des considérations divergentes qui n'ont pas été éclaircies encore. De même, les verres lourds à haute teneur en baryte demandent un essai orienté un peu différemment.

On a dû renoncer à une définition des quelques verres dont on a parlé ici d'après leur composition chimique parce que cela ne peut être pris en considération pour l'emploi de ces verres ; il ne s'agit ici que de leurs propriétés physiques ou chimiques. La connaissance de ces dernières a une importance pratique considérable en tant que celles-ci sont déterminées par la composition. Pour l'étude de la relation de la nature de la matière avec l'action chimique, le verre offre un large champ jusqu'ici encore bien peu exploité et dont l'étude nécessitera encore bien des recherches systématiques.

Il restait à l'auteur de cette esquisse à rassembler les phénomènes les plus importants qui ont trait à l'altérabilité du verre sous une forme plus facile à examiner. Il n'était pas possible d'arriver à grouper en un bloc toutes les études faites. Je renvoie pour la littérature et les citations à l'excellent ouvrage de H. Hovestadt, *Ienaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik*. Pour ce qui concerne l'emploi de la réaction à l'éosine on trouvera des indications sur son maniement et les causes d'erreurs inhérentes dans la publication faite dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie*, LV, **1907**, 233.

Contribution à la technologie chimique de l'industrie de l'émail.

Par M. **Julius Grünwald.**

(*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, **1908**, 271.)

En général, on considère les émaux comme des sortes de verres, conception qui ne peut être acceptée que sous conditions. Dans les émaux une partie de la silice est remplacée par de l'acide borique de sorte que l'on est en présence d'un borosilicate alumino-alcalin, coloré par une addition de différents *oxydes et d'oxyde d'étain, ce dernier n'est pas dissous dans le flux de l'émail, mais reste en suspension* et par suite l'opacifie.

Les émaux peuvent être divisés en trois classes : *émaux de fond ; émaux blancs ; émaux bleus* dont la base est identique.

Les émaux de fond, qui ont un point de fusion compris entre 950 et 1 000° sont formés d'un émail bleu coloré par 0,5 % d'oxyde de cobalt et 0,2 % d'oxyde de manganèse Le coefficient de dilatation de ces émaux doit être identique à celui du fer, ce que l'on obtient par une addition relativement faible d'oxyde de cobalt.

Le fer recouvert directement d'un émail blanc ne fait pas corps avec lui car l'oxyde d'étain est réduit par le carbone du fer avec formation d'acide carbonique ce qui a comme résultat d'amener la formation de petites bulles.

Les émaux blancs s'obtiennent en mélangeant :

Borax	25-30 parties	Cryolithe	12-18 parties
Feldspath }	45-60 »	Carbonate de sodium anhydre	3- 6 »
Quartz }		Salpêtre	2- 3 »

que l'on fritte et fond.

On ajoute ensuite au moment du broyage :

Argile blanche	8-10 parties
Oxyde d'étain	5-10 »

En enlevant l'oxyde d'étain et introduisant 1 % d'oxyde de cobalt on a des émaux bleus qui sont à cela près semblables aux émaux blancs Il faut aussi réduire le salpêtre à un minimum.

Les émaux ont les poids spécifiques suivants :

Email de fond broyé	2,04
Email de fond broyé avec 30 % d'eau	1,55
Email blanc broyé	2,8
Email blanc broyé avec 30 % d'eau	1,8

Les émaux étaient connus dans l'antiquité mais le borax faisait défaut ; c'étaient des émaux plombeux colorés en bleu vert par de l'oxyde de cuivre.

Les premiers émaux stannifères proviennent des Maures d'Espagne et non du potier italien Luca della Robia.

La base des émaux italiens du Moyen Age fut appelée *Marzacot ;* elle consistait en un mélange de carbonate de potasse et de silicates. Les émaux irisés actuellement si prisés sont dus à une verrerie hongroise à Zlatno où ils ont été découverts vers 1860 par hasard.

L'analyse chimique des émaux ne donne que des résultats d'une importance relative car elle ne nous permet pas de calculer les matières premières originairement fondues. Une fois la silice connue on ne sait si elle provient de quartz ou de feldspath. Il en est de même de l'acide borique dont on peut attribuer la provenance à du borax ou à de l'acide borique libre. Cette connaissance n'est pourtant pas sans importance car les émaux à base de quartz ou de feldspath, de borax ou d'acide borique ont des propriétés tout à fait différentes ; deux émaux de composition presque identique peuvent avoir des propriétés totalement différentes.

Comme pendant la fusion de la soude, de la cryolithe, du salpêtre il se dégage de l'acide carbonique, du fluor et des vapeurs nitreuses il est impossible de faire un calcul des matières premières fondues ; ainsi l'analyse suivante d'un émail conduit à deux recettes différentes :

SiO^2	35	Na^2O	16,30
Al^2O^3	15	K^2O	3,30
Sb^2O^5	9,2	B^2O^3	17,32
CaO	3,5		
MgO	0,22	Total	99,84

1° On suppose qu'il s'agit d'un émail feldspathique coloré par du métaantimoniate de sodium :

Borax cristallisé	47
Feldspath	46
Métaantimoniate de sodium	11
Cryolithe naturelle	9,5
Soude calcinée	0,4
Argile	4,5
Calcaire	6,2

Ce qui donne à la fusion une perte de 124,6.

On ajoute au résultat de la fusion du mélange précédent :

Argile	5,00 %
Magnésie	0,22 »

2° On fait l'hypothèse que l'émail est à base de feldspath, quartz et acide borique, opacifié par de l'oxyde d'antimoine :

Acide borique du commerce	22
Feldspath	44
Quartz	5
Cryolithe naturelle	24
Soude	1,3
Oxyde d'antimoine	9,2

On ajoute au résultat de cette fonte :

Argile	5,00 %
Magnésie	0,22 »

On voit par cela qu'il n'est pas possible, à partir de l'analyse, de calculer un mélange déterminé des matières premières aussi un praticien avisé devra-t-il à l'aide d'expériences préliminaires trouver le mélange approprié désiré.

Pour le développement de l'industrie de l'émail il est de grande importance d'exclure tout à fait le plomb qui est un poison. S'il doit rester quelques doutes au sujet d'émaux contenant du plomb, ceci peut se prouver par quelques essais. Il n'y a qu'à appliquer à la surface de l'émail quelques gouttes d'acide azotique et à évaporer ; on ajoute de l'eau puis quelques gouttes d'iodure de potassium en solution à 10 %. S'il y a du plomb il se forme un précipité jaune d'iodure de plomb.

En Allemagne et Autriche-Hongrie il est interdit de mettre dans le commerce des émaux antimonieux ; l'auteur considère l'antimoine comme inoffensif. En France, Belgique et Amérique il n'y a aucune prohibition concernant l'antimoine et on n'a eu à signaler dans ces pays aucun accident provenant d'empoisonnement par l'antimoine employé dans l'émaillerie.

Il est très important pour ceux qui fabriquent de l'émail de n'employer que des matières pures, ce que seule l'analyse pourra décider et ce qui ouvrira un champ développé aux travailleurs.

L'émaillerie a réalisé de grands progrès depuis qu'on a ouvert aux données scientifiques un domaine jusque-là absolument empirique.

Pour donner une idée de l'importance de l'émaillerie nous rappellerons qu'en Allemagne seule cette industrie occupe 20 000 ouvriers et atteint une production évaluée 60 000 000 de marks.

Obtention d'un verre foncé coloré.

Par **M. O. Sackur**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1908**, 3356.)

Quand on chauffe un mélange de sulfure et de sulfate d'argent au-dessus de 300°, il se forme de l'argent et se dégage du gaz sulfureux d'après la formule :

$$Ag^2S + Ag^2SO^4 = 4\,Ag + 2\,SO^2.$$

En opérant la réaction dans un tube de verre de Thuringe ordinaire on voit celui-ci se colorer rapidement si l'on chauffe au-dessus de 400° pendant quelque temps. La couleur fonce par contact prolongé avec la masse réagissante et devient rouge brun. Elle ne se répartit pas dans toute la masse du

verre mais forme une pellicule superficielle parce que la diffusion de l'agent colorant dans le verre encore solide doit être extraordinairement lente. Il est assez difficile de décider si la coloration provient d'argent métallique colloïdal ou de la formation d'un composé à base d'argent. Les quantités d'agent absorbé sont cependant appréciables. L'analyse montre en effet que le verre coloré a une teneur de quelques centièmes en argent.

Le verre ainsi coloré par de l'argent absorbe les rayons bleus et les rayons bleu-vert du spectre presque complètement, les rayons vert-jaune sont moins absorbés. Comme chaque objet de verre peut être ainsi teinté par contact avec le mélange réagissant sans qu'il y ait ramollissement ou altération ce procédé peut être appliqué à colorer les récipients utilisables en photographie par l'absorption des rayons actiniques.

En chauffant le verre brun dans la flamme d'un bec Bunsen il se produit une coloration assez belle par suite probablement d'une très mince couche d'argent métallique à la surface du verre. En élévant la température au delà de la fusion de l'argent il se forme un vernis d'argent fondu.

Le verre brun et brun rouge possède déjà à la température ordinaire une conductibilité électrique faible, mais appréciable. Je me propose d'étudier cette question sur d'autres verres colorés.

Effets produits par la lumière solaire sur quelques verres incolores.

Par **M. Ross Ayken Gortner**.

(*American Chemical Journal*, **1908**, 157.)

Dans ces dernières années on a fait un certain nombre d'observations de diverses parts, relatives à la coloration violette prise par le verre sous l'influence des rayons solaires (1).

Fischer (2) a supposé que le changement en question dans les verres incolores renfermant une proportion relativement faible de manganèse, exposés aux rayons d'une lampe à mercure, était du aux rayons ultraviolets.

Actuellement l'auteur (3) a eu l'occasion d'observer le temps nécessaire pour produire ce chargement dans du verre exposé à la lumière.

Le 9 juillet 1906 vingt-deux échantillons de verre furent fixés à une planche au moyen de fils d'aluminium et exposés sur les ardoises du toit d'un édifice à Lincoln, face au Sud et inclinés à 45°. L'endroit choisi était à 75 pieds du sol, exposé aux rayons directs du soleil pendant toute la durée du jour sauf en juin et juillet une heure avant le coucher du soleil quand une haute tour placée à l'Ouest venait projeter une ombre sur la planche. Les échantillons posés sur l'édifice se trouvaient à 1 200 pieds au-dessus du niveau de la mer.

Les échantillons de 1 à 12 inclusivement étaient des bouteilles rectangulaires de 4 onces de même fabrication que l'on s'était procurées chez un commerçant local. Elles furent exposées remplies de substances diverses. Les numéros 1 à 6 contenaient de la craie colorée avec de l'acide picrique, de l'indigo, du violet de méthyle, du bleu soluble à l'eau, du verre malachite et de l'éosine sodée. Le n° 7 renfermait du bioxyde de manganèse, le 8 du noir de fumée, le 9 une solution d'éosine sodée, le 10 des cristaux de permanganate, le 11 de la craie, le 12 était vide. Les échantillons 7, 8 et 10 étaient remplis des matières désignées ci-dessus dans le but de déterminer ce qu'il pouvait y avoir de vraie dans la théorie de Chas Rueger (4) que le verre devenait violet par séjour pendant quelques temps au contact de corps fortement chargés en manganèse. Le n° 13 était un flacon d'une autre fabrication qui fut exposé rempli de cristaux de chromate de potassium. L'échantillon 14 était le fond d'un gobelet brisé que l'on avait trouvé dans la rue et qui ne montrait aucune trace de coloration violette quoiqu'il ait été exposé quelque temps à la lumière solaire. Le 15 était un entonnoir de verre, le 16 un petit flacon rond à solutions, le 17 une fiole d'Erlenmeyer, le 18 un flacon rond ordinaire de 50 centimètres cubes, le 19 un morceau de tube en verre dur, 21 et 22 des fragments de tube tendres. Les échantillons n°s 15, 16, 17, 20, 21 et 22 provenaient des *Vereinigte Fabriken* de Berlin.

Un mois après l'exposition les échantillons furent examinés et l'on trouva que les numéros 13, 14, 21 et 22 étaient devenus légèrement violets; le 13 avait pris une teinte violette si décidée que la coloration était perceptible à plusieurs pieds de distance.

Les spécimens de ces verres restés inaltérés diminuèrent jusqu'au 21 mars 1907 où ils furent examinés de nouveau. A cette époque tous montraient quelque coloration violette sauf les n°s 15, 16, 17 et 20 qui restèrent incolores. Les n°s 13 et 21 après pris au bout de temps un violet intense. Le 22 ne put être retrouvé ; il avait dû être emporté par le vent.

Le 31 mai 1907 on enleva la planche du toit et les flacons après nettoyage furent soumis à une inspection particulière ; les résultats furent les suivants : 1 était nettement violet sur la face supérieure, moins violet sur les côtés mais suffisamment pour que la coloration soit visible sans recherche. Le fond était absolument incolore. Les n°s 2, 4, 5, 6 et 11 ne différaient en rien de 1. Le 3 qui contenait de la craie colorée avec du violet de méthyle était d'une couleur plus foncée sur la face et les côtés ; il ne montrait qu'un violet affaibli sur le fond. Le 7 (rempli avec du bioxyde de manganèse) et le 8 (rempli de noir de fumée) ne pouvaient se distinguer l'un de l'autre étant d'un violet plus faible à la surface et sur les bords que les n^{os} précédents et ne montrant aucune coloration au fond. Le n° 9 était brisé par suite de la congélation de son contenu ; la teinte violette de la face et des côtés était prononcée et sur le fond il n'y en avait pas. Dans le 10 renfermant des cristaux de permanganate de potassium on obser-

(1) Crookes. — *Chemical News*, XCI, **1905**, 13 ; Avery, *Journal of the american chemical Society*, **1905**, XXVII, 909 ; Rueger, *Journal of the american chemical Society*, **1905**, XXVII, 1206 ; Alway and Gortner, *American chemical Journal*, **1907**, XXXVII, 1. — (2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1905**, XXXVIII, 946.

(3) Alway et Gortner. — *American chemical Journal*, **1907**, XXXVII, 1.

(4) *J. am. chem. Soc.*, **1905**, XXVII, 1206.

vait la plus faible coloration de la série 1 à 12, un point moins violette que celle de 7 et 8. Il y avait une faible teinte violette à la surface et presque pas de couleur sur les côtés et sur le fond. Le 12, exposé vide, était uniformément violet de part en part et sa couleur ne pouvait être distinguée de celle du n° 1. Le 13, avait une coloration violette vraiment intense sur la face et les côtés et profondément violette sur le fond. C'est le plus beau spécimen de verre coloré que j'ai eu l'occasion de trouver dans le Nebraska quoiqu'il a été dépassé en intensité de coloration par quelques spécimens des steppes du Canada et de New Mexico (1). Le 14. était profondément violet de part en part, plus intense pourtant que le 12 et moins que le 13. L'ombre était légèrement plus épaisse que sur le fond du 13. Les nos 15, 16, 17 et 20 ne montraient aucune trace de coloration violette. Les 15, 16 et 20, comme on le verra dans les tableaux des analyses, ne renfermaient pas de manganèse et le 17, quoique renfermant du manganèse, n'était pas coloré en violet par l'action de la lumière solaire. On peut en donner une explication en disant que la composition du verre d'Iena empêche le changement chimique nécessaire de se produire. Fischer (1) a pu observer des changements similaires quand du verre d'Iena est exposé aux raies d'une lampe à mercure. Les nos 18 et 19 étaient distinctement violets par transparence. Le 21, avait un violet distinct quand on le regardait de côté, à plat à une distance de quelques pieds, et quand on le regardait dans le sens de la longueur la coloration violette était intense mais un peu plus claire qu'avec le 13.

Pour obtenir la teneur en manganèse on s'est servi de la méthode de H. Noll (2). Des portions de ces échantillons furent broyées jusqu'à former une poudre et fondues avec du carbonate de potassium et du carbonate de sodium. Après dissolution du résidu de l'attaque dans l'acide chlorhydrique dilué, on précipite par l'ammoniaque et l'eau de brome ; on abandonne au repos pendant 12 heures. Le précipité fut filtré, lavé et traité par 1 gramme d'iodure de potassium et 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir laissé l'iode se déposer pendant cinq minutes on titrait avec de l'hyposulfite N/100. De l'iode trouvé on calculait le manganèse.

La couleur des culots obtenus par fusion allait du pourpre foncé au numéro 13 jusqu'à l'incolore pour les échantillons 15, 16 et 20. Les colorations se rangeaient dans l'ordre suivant : 13, 11, 19, 18, 21, 14 et 17; 13 était le plus coloré et 17 le moins teinté. Les fontes obtenues de 1 à 12 ne pouvaient se distinguer.

Le tableau ci-joint donne le pourcentage du manganèse et montre la relation avec cette teneur ; le changement de couleur est indiqué pour la face de l'échantillon :

Nos des verres	Description	Coloration			
		Mn °/0	1 mois	8 mois	11 mois
15	Petit entonnoir (Verein Fabr.)	0	aucune	aucune	aucune
16	Bouteille de 100 c. c (Verein. Fabr.)	0	id.	id.	id.
20	Tube de verre dur (Verein. Fabr)	0	id.	id.	id
14	Fond de gobelet	0,049	légère	distincte	foncée
17	Flacon d'Erlenmeyer de 50 c. c	0,072	aucune	aucune	aucune
1	Flacon rempli de craie teintée par de l'acide picrique		»	—	—
2	» » par de l'indigo		»	légère	distincte
3	» » par du violet de méthyle		»	id.	id.
4	» » par du bleu soluble		»	distincte	> N° 1
5	» » par du vert malachite		»	légère	distincte
6	» » par de l'éosine sodée	0,075	»	»	»
7	» de bioxyde de manganèse	à 0,087	»	»	»
8	» de noir de fumée		»	pâle	légère
9	» de solution d'éosine sodée		»	»	»
10	» de cristaux de permanganate		»	distincte	distincte
11	» de craie		»	?	très légère
12	Flacon vide		»	distincte	distincte
19	Flacon médicament (origine américaine)	0,14	»	»	»
20	Flacon rond de 50 c. c. (origine américaine)	0,17	»	»	foncée
21	Tube tendre	0,20	pâle	»	»
13	Bouteille renfermant des cristaux de chromate de potassium	0,34	distincte	foncé	très foncée
22	Tube tendre	?	»	faible	faible

L'influence de l'exposition du verre est bien montré par les couleurs prises par les fenêtres inférieures de l'église de Lincoln, bâtie il y a cinq ans. Les fenêtres sont en verre moulé. Au Sud et à l'Est on reconnaît nettement la couleur violette à cent yards de distance, tandis qu'à l'Ouest et au Nord on ne percevait aucune coloration. La coloration était aussi intense que celle du 13 quoiqu'il n'y ait que 0,126 °/0 de manganèse, la couleur était si intense probablement à la suite de la longueur de l'exposition.

Conclusions. — Le verre contenant une quantité relativement grande de manganèse montre une coloration violette quand on l'expose à la lumière solaire pendant une période d'au moins un mois, le degré de coloration étant proportionnel à la teneur en manganèse.

Une exposition inférieure à un mois produira une coloration violette dans la plupart des verres ne contenant que peu de manganèse, mais cette coloration sera plus prononcée quand le temps d'exposition aura été augmenté.

Si un verre se colore par l'action de la lumière solaire c'est une preuve qu'il renferme du manganèse. Cependant tous les verres contenant du manganèse ne sont pas colorés en violet à la lumière comme le montre la fiole d'Erlenmeyer en verre d'Iéna.

Une masse renfermant du manganèse est sans action sur la coloration du verre.

Une couche de matière violette favorise l'action des raies ultra-violettes de préférence aux autres couleurs : le blanc, le jaune, le bleu et le rouge se comportent de même et n'ont aucune action, alors que le brun et le noir retardent l'effet.

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1905**, XXXVIII, 946. — (2) *Centralblatt*, **1907**, I, 1223.

HUILES ESSENTIELLES

L'essence de Cardamine amara L.

Par M. **Max Kuntze**.

(*Archiv. der Pharmazie*, CCXLV, 657-659.)

Dans le travail qu'il a publié dans l'*Apotheker Zeitung* (p. 832, **1905**), sur l'essence de *Cardamine amara L.*, K. Feist a manifesté l'intention de revenir ultérieurement sur l'étude de l'activité optique de la thio-urée qu'il avait obtenue, par suite du défaut de matière première. Comme il en a été empêché par d'autres travaux, j'ai entrepris cette étude sur les conseils de M. le Prof. Gadamer.

L'huile brune obtenue d'après les indications de K. Feist, à partir de 27 livres de plantes, a été abandonnée pendant plusieurs jours dans un ballon fermé avec de l'ammoniaque alcoolique, en agitant fréquemment. Le mélange a été ensuite chauffé une heure au réfrigérant à reflux, puis on a évaporé au bain marie la majeure partie de l'alcool et traité le liquide clair par de l'eau. Le liquide se trouble alors fortement.

La solution aqueuse alcoolique est évaporée librement. Elle abandonne ainsi deux sortes de cristaux. La majeure partie de ceux-ci était composée de *d*-butylthiourée secondaire, comme le montrait le point de fusion 136° ; lamelles incolores et aiguilles. Le reste, en plus faible quantité, paraissait formé de croûtes en forme de rosettes.

K. Feist a déjà montré dans son travail que la thiourée qu'il avait préparée était dextrogyre. J'ai pu confirmer complètement cette observation.

Une solution N/8 du composé dans l'alcool absolu présentait, dans un tube de 1 décimètre, une rotation de :

$$\alpha_D = 0°,33.$$

D'où l'on calcule le pouvoir rotatoire spécifique :

$$(\alpha)_D^{20} = + 19°,96$$

et le pouvoir rotatoire moléculaire :

$$(M)_D^{20} = + 26°,4.$$

Mais d'après les données de Urban (1), la rotation dans un tube de 4 décimètres, s'élève à :

$$\alpha_D = + 1°,465$$

ce qui donne comme pouvoir rotatoire spécifique :

$$(\alpha)_D^{20} = + 22,06$$

et comme pouvoir rotatoire moléculaire :

$$M_D^{20} = + 29,21.$$

Comme Urban avait employé une thiourée absolument pure, il fallait supposer que mes résultats n'étaient pas tout à fait exacts. Ceci peut être dû à diverses causes : Tout d'abord la présence possible du second produit en croûtes qui n'a pas pu être complètement enlevé mécaniquement. Il faut ensuite attribuer la faible divergence des résultats au fait que je n'ai disposé pour ces recherches que d'une très petite quantité de produit, ce qui m'a obligé à déterminer le pouvoir rotatoire dans un tube de 1 décimètre. La différence peut aussi être due à une erreur de lecture, par suite de la faible longueur du tube.

Je n'ai pas pu effectuer une analyse élémentaire de ce corps en raison de l'impossibilité de le débarrasser complètement du composé en croûtes Elle était d'ailleurs superflue, car le point de fusion aussi bien que la teneur en soufre et les propriétés optiques du produit analysé montraient suffisamment son identité avec la *d*-butylthiourée secondaire (K. Feist).

Comme on l'a déjà mentionné dans la cristallisation de la *d*-butylthiourée, on a séparé d'autres cristaux, sous forme de croûtes et fondant à 159°. Ce deuxième corps paraissait être une thiourée. La solution alcoolique, traitée par de l'ammoniaque et une solution de nitrate d'argent, a fourni un précipité noir de sulfure d'argent ; il s'est formé, de plus, sur les parois du vase, un miroir brillant d'argent métallique.

Ce composé n'a pas paru actif, ou du moins une solution à 2/10 % dans l'alcool absolu n'a pas donné trace de rotation.

Malheureusement, sa quantité était trop faible pour en permettre l'analyse.

Mais comme il était extrêmement intéressant au point de vue de la physiologie végétale de déterminer si, comme paraissaient le montrer les deux thiourées obtenues, une plante pouvait renfermer réellement deux substances de soutien (c'est ainsi, en effet, que doivent être considérées les glucosides), j'ai cherché à obtenir une plus grande quantité de l'huile essentielle.

---

(1) *Arch. der Pharmazie*, t. CCXLII, p. 73 (**1904**).

Je dois ici remarquer que le rendement de la plante en huile est très faible ; 13,5 kil. de plante fraîche ont fourni à peine 2 grammes de thiourée impure.

Pour pouvoir opérer sur de plus grandes quantités de plantes et avoir la certitude que l'huile obtenue provenait exclusivement de la *Cardamine amara*, ce qu'il aurait été très difficile de contrôler en achetant la plante sur le marché, je m'en suis procuré des graines. J'ai pu, grâce à M. le Prof. Rosen, les ensemencer au Jardin Botanique de l'Université. Malgré tous les soins apportés, le rendement a été très faible, parce que la majeure partie des graines avait déjà perdu la faculté de germer.

Je tiens à remercier encore ici M. le Prof. Rosen pour son aide bienveillante.

Par une culture systématique, j'espère d'ailleurs obtenir, dans quelques années, de plus grandes quantités de plante pour pouvoir étudier suffisamment les propriétés du composé en forme de croûtes.

Si l'on fait abstraction de la butylthiourée tertiaire à 165°, dont le sénévol correspondant n'a pas encore été rencontré dans la nature, ce composé en croûtes paraît, par son aspect et son point de fusion, se rapprocher de le benzylthiourée $C^8H^{10}Az^2S$ fusible à 162°. Celle-ci aussi cristallise en forme de rosettes. Elle a été obtenue par Gadamer (1) à partir de l'essence de *Lepidium sativum*. Il est possible que les plantes que je m'étais procurées fussent accompagnées de *Lepidium sativum*.

L'essence de Brassica rapa, var. rapifera Metzger.

Par **M. Max Kuntze.**

(*Archiv. der Pharmazie*, CCXLV, 660-661.)

En étudiant l'essence de *Cardamine amara L.*, nous avons constaté la ressemblance de son odeur avec celle de l'essence de navets, appelés aussi raves communes. Nous avons supposé que les deux essences étaient identiques ; cette hypothèse n'a cependant pas été confirmée par l'expérience.

Pour préparer l'essence, on a épluché 2 quintaux de navets, car l'essence ne se trouve que dans les parties superficielles, comme nous l'avons établi. Les épluchures ont été finement hachées, et la masse divisée a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Le distillat présente un fort trouble blanchâtre, avec des gouttelettes huileuses jaunâtres qui surnagent ; on l'a additionné de sel marin pour faciliter la séparation de l'huile et épuisé avec de l'éther.

On a ainsi obtenu une solution brune jaunâtre. Après déshydratation et distillation de l'éther, il reste une huile brune. Comme sa quantité était relativement faible et que, par suite, l'étude directe de l'essence avait peu de chance de succès, l'huile brute a été immédiatement traitée par l'ammoniaque alcoolique et transformée en thiourée correspondante. Lorsque l'odeur de l'essence a disparu, la solution de la thiourée a été évaporée et soumise à la cristallisation. Les cristaux obtenus ont été redissous dans l'alcool, décolorés par le noir animal et recristallisés.

La thiourée ainsi formée se composait de lamelles incolores fusibles à 137°. Le rendement s'élevait à 1,8 gr.

Comme on le voit, ce point de fusion n'est pas en désaccord avec l'hypothèse que l'on est en présence de la d-butylthiourée secondaire qui fond à 135-136° et a été obtenue à partir de la *Cardamine amara* et de la *Cochlearia officinalis*. Cependant, la suite des recherches a fait rejeter cette hypothèse, car ni la teneur en soufre, ni les propriétés optiques ne correspondent à ce produit. Ces propriétés correspondent plutôt à la phényléthylènethiourée qui fond à 137°.

0,1075 gr. de substance ont été dissous dans l'alcool et additionnés de 10 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 %, et de 40 centimètres cubes d'une solution N/10 ne nitrate d'argent. Le sulfure d'argent précipité au bout de 24 heures a été recueilli et réduit à l'état d'argent métallique dans un courant d'hydrogène.

Le calcul a fourni 18,1 % de soufre.

Le filtrat et l'eau de lavage ont été réunis et l'on a déterminé leur teneur en soufre. On a trouvé 17,98 % de S.

Pour la phényléthylènethiourée $C^9H^{12}Az^2S$ le calcul indique 17,8 % de soufre, tandis que la proportion de cet élément s'élève à 24,25 % dans la *d*-buthylthiourée secondaire.

La solution alcoolique de la thiourée s'est montrée inactive, tandis que la solution alcoolique de la d-butylthiourée secondaire est dextrogyre.

Comme les données ci-dessus montrent, avec une complète certitude, que le corps obtenu est la thiourée du phényléthylènesénévol, il était superflu de le confirmer par une analyse élémentaire.

Le phényléthylènesénévol a déjà été trouvé par Bertram et Walbaum dans la racine de réséda, puis par Gadamer dans la *Barbarea praecox* et le *Nasturtium officinale*.

Le sénévol se trouve dans la *Brassica rapifera*, comme dans la plupart des crucifères ; il n'y est pas préalablement formé, mais se produit par l'action de l'eau.

Nous avons établi ce fait en épluchant quelques raves sous l'alcool et séchant ensuite les épluchures. Après trituration, elles n'ont donné au contact de l'eau aucune odeur d'huile. Cependant celle-ci s'est manifestée lorsqu'on a ajouté, à la poudre broyée avec de l'eau, de la moutarde blanche.

Il y a donc, dans les parties superficielles de la rave commune, un glucoside et un ferment qui fournissent, par hydratation, du phényléthylènesénévol.

L'intérieur de la *Brassica rapifera* est formé de très grandes cellules et ne renferme guère que des matières albuminoïdes, du sucre, des sels et une grande quantité d'eau ; par distillation on n'obtient pas de sénévol.

---

(1) *Arch. der Pharmazie*, t. CCXXXVII, p. 508 (**1899**), et t. CCXXXVII, p. 111, (**1899**).

Contribution à la connaissance des huiles essentielles. Sur l'élémicine, un constituant de l'essence d'élémi à point d'ébullition élevé et sur la substitution de l'hydrogène à des groupes oxyalcoylés dans le noyau benzénique.

Par **M. F.-W. Semmler.**

(*Berichte der Deutschen Ch. Gesellschaft*, XLI, 1768-1775, **1908**.)

I. — Sur l'élémicine.

Sous le nom de résine d'élémi, l'on désigne un très grand nombre de résines, depuis longtemps utilisées. Ces résines se caractérisent en partie par le fait que l'on peut en extraire avec une grande facilité des constituants cristallisés (par exemple, l'amyrine). En se basant sur cette propriété, on peut diviser les résines d'élémi en deux espèces à constituants cristallisés et en espèces paraissant amorphes sous le microscope (1). A la première catégorie appartient la résine d'élémi la plus importante, l'*élémi Manila*; l'origine botanique de la plante est resté longtemps incertaine; on suppose aujourd'hui généralement que l'élémi-Manila est fourni par la Canarium commune L. Par distillation à la vapeur d'eau, l'élémi-Manila fournit jusqu'à 30 °/₀ d'huile essentielle suivant la façon dont la distillation est conduite la densité varie naturellement (2); on a donné pour cette dernière 0,87-0,91 Flückiger (3) a obtenu 0,860. L'augmentation de la densité est due à des constituants de la résine, à point d'ébullition élevé, plus difficilement entraînables par la vapeur d'eau.

La composition de l'essence extraite de la résine d'élémi varie, par suite, suivant que la distillation a été plus ou moins complète. Elle comprend surtout des hydrocarbure, du groupe des terpènes, et Wallach a pu déceler du *d-phellandrène* dans les parties bouillant au-dessous de 175°. Du dipentène (i-Limonène) se trouve, en plus petite quantité, dans les portions bouillant au-dessus de 175°. Comme constantes physiques de l'essence d'élémi, il faut noter qu'elle est dextrogyre en raison de sa teneur en d-phellandrène ; il est par suite douteux que l'essence lévogyre, étudiée par Deville (5) dérivât de l'élémi-Manila. Elle bout en majeure partie au-dessous de 200° en raison de la forte teneur en d-phellandrène ; cependant l'on rencontre aussi dans l'essence d'élémi des portions bouillant au-dessus de 200°, renfermant de l'oxygène, mais ces portions se séparent quantitativement du phellandrène. Wallach *(loc. cit.)* a trouvé pour une essence d'élémi : $d_{20°} = 0{,}900$; $= n_D$ 1,48592 et il dit :

« Outre le phellandrène et le dipentène, il y a dans l'essence d'élémi de grandes quantités de produits à point d'ébullition plus élevé, vraisemblablement à côté de polyterpènes, des produits contenant de l'oxygène. Ces portions à point d'ébullition plus élevé perdent de l'eau dans la distillation, d'elles-mêmes et même avec du bisulfate de potassium. On a, de plus, observé dans la rectification répétée de l'essence, la formation d'aiguilles cristallines. On peut facilement supposer une relation entre ce corps non encore étudié et l'amyrine nouvellement décrite par Vesterberg (*Ber. d. D. Chem. Ges.*, XX, 1242, **1887**). »

Au sujet des portions à point d'ébullition et à densité élevés de l'essence d'élémi, nous trouvons dans le *Bulletin de la Maison Schimmel et Cie* de Leipzig (octobre **1896**. p. 95) le passage suivant :

« Dans la préparation d'une plus grande quantité d'essence d'élémi, on a obtenu, une première fois, une portion plus lourde que l'eau. Après séparation, on l'a soumise à la distillation dans le vide ; elle passait entre 153 et 163° sous 10 millimètres, la majeure partie à 160-161°. Cette fraction bouillait à la pression ordinaire à 279-280°, se montrait inactive à la lumière polarisée et avait une densité de 1,043 à 15°. Par oxydation avec le permanganate de potassium, elle a fourni un acide fondant à 170° dont on a analysé le sel d'argent, stable à la lumière et purifié par cristallisations dans l'eau bouillante : 0,2508 gr. de sel d'Ag ont donné 0,0742 d'Ag = 29,58 °/₀. »

Le *Bulletin* d'avril **1907** contient p. 30 la notice ci-dessous qui complète en partie ces données :

« $d_{15°} = 1{,}025$; $\alpha_D = +2°{,}15'$, soluble dans 1,5 vol. d'alcool à 70 °/₀; indice de saponification, 2,8 ; indice de saponification après acétylation 81,4. Dans le fractionnement on a cependant observé que la portion supérieure renfermait encore des constituants bouillant au-dessous de 100° sous 5 millimètres, composés vraisemblablement d'alcools en raison de leur indice d'acétylation élevé. » « Conformément à nos premières premières observations, nous avons trouvé dans les portions supérieures une fraction bouillant à 129-130° (4 millimètres), de densité 1,0467 et d'un pouvoir rotatoire de + 0,51'. Bien que bouillant d'une façon constante à 277-278° (pression ordinaire), elle s'est montrée cependant au cours de nos recherches comme formée d'un mélange de plusieurs corps. Avec de l'acide formique fort, on a obtenu un hydrocarbure mais en quantité trop faible pour pouvoir le débarrasser complètement des constituants oxygénés qui l'accompagnent. La fraction bouillant à 277-278° a fourni par oxydation avec une solution de permanganate à 2 °/₀ un acide cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles fusibles à 167°,5-169° ». « Son sel d'argent peut cristalliser dans l'eau et fond à 192-193°. Les analyses du sel et de l'acide conduisent à la formule $C^{12}H^{16}O^{6}$.

Nous ne rencontrons pas dans la littérature d'autres données sur les fractions supérieures de l'essence d'élémi, caractérisées par une densité élevée. MM. Schimmel et Cie ont bien voulu mettre à ma disposition ces fractions qui présentent au point de vue scientifique le plus grand intérêt. Leur étude a conduit aux résultats ci-dessous :

(1) Tschirch. — *Les résines et les produits résineux*, Leipzig, **1906**.
(2) Voir aussi Gildmeister et Hoffmann. — *Huiles essentielles*, Leipzig, **1899**, p. 633.
(3) *Pharmakognosie*, 3e éd., p. 86.
(4) *Ann. d. Chem.*, CCXLVI, 233, (**1888**) ; CCLII, 102 (**1889**).
(5) *Ann. d. Chem.*, LXXI, 353 (**1849**).

Huile brute. — Les fractions lourdes soumises à cet examen avaient les propriétés suivantes :

$d_{20°} = 1{,}031$ $n_D = 1{,}51880$ $\alpha_D = +1°$ (100 millimètres)

Substance : 0,0798 gr.; CO^2, 0,2114 gr.; H^2O, 0,0657 gr. :

C.............. 72,28 H.............. 9,15

Bien que cette fraction soit formée d'un mélange, l'analyse montre cependant que le constituant principal est un dérivé de la série benzénique. Comme autre constituant on peut supposer aussi peut-être un alcool sesquiterpénique, car un traitement au bisulfate de potassium ou à l'acide formique concentré lui enlève de l'eau et le produit de la réaction paraît renfermer un sesquiterpène. Nous ne nous occuperons pas dans ce qui suit de cet alcool sesquiterpénique hypothétique, mais seulement du constituant principal qui est un dérivé benzénique oxygéné. Pour séparer ces deux constituants, on a essayé de distiller la fraction brute sur du sodium métallique. On a observé qu'il se produisait une réaction et que l'on ne pouvait obtenir une séparation complète du constituant principal, que je désignerai sous le nom d'*Elémicine*. Après deux distillations de 32 grammes d'huile brute sur du sodium et du potassium, on a retiré 17 grammes de substance que l'on a fractionnée à son tour dans le vide :

Fraction I. — $Eb_{10} = 120-150°$.

Fraction II. — $Eb_{10} = 150 - 156°$ (principalement 154-155°).

La dernière fraction présentait :

$d_{20°} = 1{,}036$ $n_D = 1{,}54193$ $\alpha_D = -1°$ (100 millimètres)

Substance : 0,0876 gr.: CO^2, 0,2306 gr.; H^2O, 0,0681 gr.:

C.............. 71,79 H.............. 8,64

Il résulte de cette analyse que la teneur en carbone, comme celle en hydrogène ont diminué. Mais nous reconnaissons qu'il est difficile d'entreprendre une séparation des constituants par traitement en sodium.

Réduction de l'essence d'élémi distillée sur du sodium.

Nous devons tout d'abord noter que les réactions ci-dessous ont été effectuées avec une huile brute distillée sur du sodium ; il ne faut pas oublier que ce traitement a pu provoquer une altération, transposer, par exemple, un groupe allyle en un groupe propénylique.

10 grammes de l'essence d'élémi distillée sur du sodium et à point d'ébullition élevé ont été réduits avec 15 grammes de sodium et de l'alcool absolu à la façon ordinaire. On en a retiré une huile :

$Eb_{10} = 125-126°$ $d_{20°} = 0{,}9855$ $n_D = 1{,}50974$ $\alpha_D = -1°{,}30'$

Pour la purifier, on l'a distillée sur du sodium ; elle présentait alors :

$Eb_{10} = 125°{,}5$ $d_{20°} = 0{,}994$ $n_D = 1{,}51200$ $\alpha_D = \pm 0$

Substance : 0,0787 gr.; CO^2, 0,2132 gr.; H^2O, 0,0664 gr.:

$C^{12}H^{18}O^2$	Calculé	C.............	74,23	H.............	9,28
$C^{13}H^{20}O^2$	»	C.............	75,00	H.............	9,61
	Trouvé	C.............	73,88	H.............	9,37

Cette analyse montre que le point d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction ont diminué notablement, que la substance est devenue complètement inactive, alors que la teneur en carbone et en hydrogène a augmenté, en d'autres termes qu'il doit y avoir eu départ d'oxygène et par suite une réduction. Le point d'ébullition fixe devait indiquer la présence d'un corps unique. Comme ce produit de réduction se laisse distiller sans altération sur le sodium, on doit en conclure que l'on a affaire à un éther de la série benzénique et, par suite, que le constituant principal de la fraction supérieure de l'essence d'élémi est formé d'un éther alcoylé de la série benzénique.

Mais ni la distillation de l'huile brute sur le sodium, ni ce produit de réduction ne nous permettent de connaître le nombre des atomes d'oxygène, ni la nature des chaînes latérales, etc. Dans ce but j'ai effectué une oxydation de l'essence distillée sur du sodium à l'aide du permanganate de potassium.

Acide : $C^{10}H^{12}O^5$ (*Acide Triméthylgallique*).

10 grammes d'huile distillée sur du sodium ont été oxydés avec 30 grammes de permanganate de potassium environ en solution acétonique, jusqu'à persistance de la coloration ; on a ensuite entraîné à la vapeur d'eau, essoré le résidu de manganèse. La solution aqueuse a été acidulée et épuisée avec de l'éther. Ce dernier abandonne un acide qui se solidifie aussitôt.

Point de fusion 169° (crist. dans l'alcool étendu) : $Eb_{10} = 225-227°$

Substance : 0,1147 gr ; CO^2, 0,2370 gr., H^2O, 0,0582 gr.:

$C^{10}H^{12}O^5$	Calculé	C.............	56,60	H.............	5,66
	Trouvé	C.............	56,35	H.............	5,64

Dosage de l'acide : 0,1850 gr. de substance ont employé 8,675 c. c.KOH $n/10$ tandis que $C^{10}H^{12}O^5$ exige 8,73. L'acide est extraordinairement stable ; il n'est altéré ni par ébullition avec l'anhydride acétique, ni par ébullition avec l'acide chlorhydrique.

Le sel d'argent de l'acide, $C^{10}H^{11}O^5$ Ag, se décompose à 233°.

L'éther, $C^{11}H^{14}O^{5}$, a été préparé en traitant le sel d'argent par l'iodure de mythyle et présente :

$Eb_{10} = 166\text{-}167°$ $F = 84°$

Substance : 0,0961 gr.: CO^2, 0,2054 gr., H^2O, 0,0556 gr.:

$C^{11}H^{14}O^{5}$	Calculé	C.............	58,41	H.............	6,20
	Trouvé	C.............	58,29	H.............	6,38

Il faut remarquer que l'acide triméthylgallique a comme point de fusion 169° et son éther méthylique 84° Pour étudier complètement l'acide. $C^{10}H^{12}O^{5}$, on l'a soumis à la réduction par le sodium et l'alcool, car on avait déjà observé que l'huile brute perdait aussi de l'oxygène dans ce traitement.

Acide m-Méthoxy-benzoïque : $C^8H^8O^3$ (formé par réduction de l'acide $C^{10}H^{12}O^5$ par le sodium et l'alcool).

8 grammes de l'acide $C^{10}H^{12}O^5$ ont été réduits par 15 grammes de sodium et de l'alcool, puis entraînés à la vapeur d'eau. En acidulant la solution aqueuse qui reste on a précipité un acide que l'on a extrait par de l'éther ; après distillation de ce dernier, on obtient un acide possédant les propriétés suivantes :

$F = 105°$ $Eb = 170\text{-}172°$

Substance : 0,1037 gr. ; CO^2, 0,2395 gr.; H, 5,26 gr.:

$C^8H^8O^3$	Calculé	C.............	63,16	H.............	5,26
	Trouvé	C.............	62,99	H.............	5,44

Dosage de l'acide $C^8H^8O^3$: 0,1650 gr. ont exigé 10,65 c. c. de KOH N/10, tandis que 10,85 c. c. correspondent à la formule $C^8H^8O^2$.

Ether de l'aeide $C^9H^{10}O^3$, obtenu par le sel d'argent et l'iodure de méthyle :

$Eb_{10} = 121\text{-}124°$ $d_{20°} = 1,131$ $n_D = 1,52236$

Réfraction moléculaire trouvée...... 44,79 Calculée pour l'éther $C^9H^{10}O^3$..... 43,72

Substance : 0,0881 gr. ; CO^2, 0,2084 gr. ; H^2O, 0,0512 gr. :

$C^9H^{10}O^3$	Trouvé	C.............	65,06	H.............	6,02
	Calculé	C.............	64,51	H.............	6,45

On indique, dans la littérature, comme point de fusion de l'acide m-Méthoxybenzoïque $C^8H^8O^3$, 105°.

Acide m-Oxybenzoïque : $C^7H^6O^3$ (obtenu à partir de l'acide $C^8H^8O^3$).

Pour déterminer la nature de l'acide $C^8H^8O^3$ ou du troisième atome d'oxygène, je l'ai traité par l'acide iodhydrique. Il s'est formé de l'iodure de méthyle, ce qui conduit à admettre la présence d'un éther oxyde Pour obtenir l'acide oxybenzoïque correspondant j'ai opéré de la façon suivante : 10 grammes d'acide ont été chauffés pendant 2 heures au réfrigérant à reflux avec un excès d'une solution acétique d'acide bromhydrique (1) Le produit de la réaction a été versé dans de l'eau, neutralisé avec du carbonate de soude et extrait avec de l'éther Après évaporisation de l'éther, on obtient l'acide qui se solidifie immédiatement et que l'on a purifié par plusieurs cristallisations :

$F = 200°$

Substance : 0,1363 gr. ; CO^2, 0,3048 gr. ; HO^2, 0,0570 gr. :

$C^7H^6O^3$	Trouvé	C.............	60,87	H.............	4,35
	Calculé	C.............	60,99	H.............	4,65

L'*éther de cet acide*, $C^8H^8O^3$, a été préparé en traitant l'acide en solution dans l'alcool méthylique par l'acide chlorhydrique :

$Eb_{10} = 159\text{-}161°$ $F = 68\text{-}69°$

Substance : 0,1152 gr. ; CO^2, 0.2658 gr. ; H, 526 gr. :

$C^8H^8O^3$	Trouvé	C.............	63,16	H.............	5,26
	Calculé	C.............	62,93	H.............	5,30

L'éther méthylique de l'acide m-oxybenzoïque est décrit comme fondant à 68-69° et l'acide m-oxybenzoïque même à 200°.

Ces recherches ne laissent subsister aucun doute que le produit d'oxydation de la fraction supérieure de l'essence d'élémi renferme l'éther triméthylique de l'acide gallique. Cet acide se trouve aussi bien dans l'essence brute que dans l'essence traitée par le sodium Cette étude montre que le principal constituant de la partie supérieure de l'essence d'élémi est un dérivé de l'acide triméthylgallique ; la nature de la chaîne latérale, qui fournit par oxydation le groupe carboxyle est indéterminée. Il semble qu'il y ait primitivement un groupement *allylique* qui se transforme par l'action du sodium en groupe *propénylique*.

L'acide $C^{12}H^{16}O^6$ cité plus haut, obtenu par la maison Schimmel et Cie, et fondant à 167°5-169° correspond probablement à un groupe allylique. Cependant la nature de cette chaîne latérale n'a pas été

(1) Voir sur cette méthode, Störmer. — *Ber. d. D. Chem. g.*, t. XI, p. 341, 1908.

déterminée — il pourrait y avoir aussi une chaîne latérale avec un plus grand nombre d'atomes de carbone ; — les transformations ci-dessous ne sont données qu'à titre d'indication :

CH^3 | CH (?) || CH | C — HC, CH, $CH^3 . O . C$, $C . O . CH^3$, $C . O . CH^3$ → COOH | C — HC, CH, $CH^3 . O . C$, $C . O . CH^3$, $C . O . CH^3$ →

Portion supérieure de l'essence d'élémi traitée par le sodium.

Acide triméthylgallique F. 169°

→ COOH | C — HC, CH, HC, $C . OCH^3$, CH → COOH | C — HC, CH, HC, C . OH, CH

Acide m-méthobenzoïque

Acide m-oxybenzoïque

La constitution de l'acide $C^{10}H^{12}O^5$ ne se trouve démontrée que par cette méthode de réduction, les autres essais ayant échoué. Cependant la réduction de l'acide triméthylgallique par le sodium et l'alcool pourrait paraître surprenante, car une telle réaction n'a jamais encore été observée. Aussi l'acide triméthylgallique lui-même a-t-il été soumis aux mêmes opérations.

II. — Substitution de l'hydrogène à des groupes méthoxyles dans le noyau benzénique.

a) *Réduction de l'acide triméthoxybenzoïque en acide m-méthoxybenzoïque par le sodium et l'alcool.* — L'acide triméthylgallique a été obtenu en mélangeant 20 grammes d'acide gallique avec 130 grammes de sulfate de méthyle, 90 grammes d'eau et 100 c. c. de lessive de soude concentrée et agitant fortement. Après avoir chassé l'excès de sulfate de méthyle par chauffage à 100°, on épuise avec de l'éther, en solution alcaline. Par évaporation le solvant abandonne l'éther méthylique de l'acide triméthylgallique fusible à 83-84° ; par saponification de cet éther, on obtient l'acide triméthylgallique $C^{10}H^{12}O^5$ fondant à 169°. Une nouvelle quantité de cet acide peut être séparée après avoir acidulé la solution alcaline précédente.

L'acide triméthylgallique ainsi préparé et fondant à 169° a été réduit par le sodium et l'alcool de la même façon que l'acide $C^{10}H^{12}O^5$ formé par oxydation de l'essence d'élémi. Dans ce cas aussi on a isolé de l'acide m-méthoxybenzoïque fondant à 105°, qui mélangé avec le même acide provenant de l'essence d'élémi fondant encore exactement à 105°.

Substance ; 0,1022 gr. ; CO^2, 0,2336 gr. ; H^2O, 0,0474 gr. :

$C^8H^8O^3$	Calculé	C............	63,16	H............	5,26
	Trouvé	C............	62,71	H............	5,15

Ceci montre bien que l'on peut substituer dans l'acide triméthylgallique, par réduction à l'aide du sodium et de l'alcool l'hydrogène à deux méthoxyles, ceux qui se trouvent en positions para et méta.

b) *Autres essais de réduction des éthers oxydes d'acides de la série benzénique.* — Après avoir démontré la réduction de l'acide triméthylgallique par le sodium et l'alcool, l'on pouvait naturellement se demander si d'autres éthers-oxydes étaient susceptibles d'être réduits. On mentionnera seulement ici que jusqu'à présent ni l'acide méthylsalicylique, ni l'acide vératrique, ni l'acide asaronique, ni l'acide myristicique n'ont pu être réduits, mais qu'ils restent en majeure partie ou totalement inaltérés. On poursuit ces recherches sur d'autres acides pour déterminer la position que doivent occuper les méthoxyles par rapport au carboxyle ainsi que leur nombre.

La réduction du principal constituant de l'essence d'élémi même montre que le remplacement de OR par de l'hydrogène n'est pas seulement limité aux acides ; certainement un seul groupe méthoxyle paraît avoir été éliminé dans ce cas ; cependant de nouvelles recherche doivent seules permettre de trancher cette question.

Conclusions. — 1° Le constituant principal des parties supérieures de l'essence d'élémi fournit par oxydation avec le permanganate de potassium de l'acide triméthylgallique ; c'est par suite probablement un isomère de position de l'asarone, si la chaîne latérale, qui donne naissance au carboxyle, est un groupe C^3H^5 ;

2° Dans l'acide triméthylgallique on peut, par réduction à l'aide du sodium et de l'alcool, remplacer deux méthoxyles par de l'hydrogène, ce qui conduit à de l'acide m-méthoxybenzoïque ; des essais analogues de réduction effectués sur d'autres acides n'ont conduit pour le moment qu'à des résultats négatifs. Cette étude est poursuivie.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 mars. — Le rôle des fosses septiques dans l'épuration biologique des eaux d'égoût par MM. A. Müntz et E. Lainé.

Le rôle utile des fosses septiques précédant l'oxydation sur le lit de tourbe se borne à opérer la décantation des matériaux en suspension. L'établissement de ces fosses étant coûteux et encombrant, on peut donc chercher à réduire leur importance et les considérer surtout au point de vue du dégraissage des eaux à épurer.

— Sur l'évacuation de bacilles tuberculeux par la bile dans l'intestin chez les animaux porteurs de lésions latentes ou occultes. Note de MM. A. Calmette et C. Guérin.

— M. Edmond Perrier fait en son nom et au nom de M. le Dr Verneau, hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *La femme devant la biologie et les caractères généraux du sexe féminin.*

— Liste de deux candidats présentés pour la chaire de physique appliquée aux sciences naturelles vacante au muséum d'histoire naturelle, par suite du décès de M. H. Becquerel :

En première ligne . . . . M. Jean Becquerel.
En seconde ligne . . . . M. P. Weiss.

Cette double présentation n'aurait certainement pas eu lieu du vivant de Marcelin Berthelot. Trop pressé de caser sa progéniture à l'Ecole de pharmacie, il lui a fait perdre sa place d'assistant prise par Jean Becquerel, qui aujourd'hui bénéficie de sa situation d'assistant pour arriver sûrement à la place de Professeur au Muséum, situation des plus enviables et par la considération ancienne qui s'y rattache et par les savants qui l'honorent.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces de la Correspondance les ouvrages suivants :
1° *Le XXe bulletin chronométrique* (année 1907-1908), publié par M. A. Lebœuf, directeur de l'Observatoire de Besançon ;
2° *Psycho-biologie et énergétique. Essai sur un principe de méthodes intuitives de calcul*, par M. Ch. Henri ;
3° *Annales du musée colonial de Marseille*, 16e ann., 2e sér., 6e vol., 1908 (transmis par M. Ed. Hœckel);
4° *Alfred Giard* (1846-1908). *In memoriam*, par Paul Pelseneer ;
5° *Festskrift til*, H. G. Zeuthen, *fra Venner og Eleveri Anledning of Hans 70 Haars Foldselsdag*, 1909 ;
6° *The Bell Telephon. The disposition of Alexandre Graham Bell. in the suit brought by the United States to annul The Bell Patents.*

— Détermination des systèmes conjugués. Note de M. S. Carrus.

— Généralisation du théorème de Poisson. Note de M. T. de Donder.

— Sur certains systèmes d'équations différentielles. Note de M. E. Goursat.

— Sur les intégrales multiformes des équations différentielles algébriques. Note de M. Pierre Boutroux.

— Sur les effets thermiques de l'arc musical. Note de M. La Rosa.

— Actions électrocapillaires et décharge dans les gaz. Note de M. G. Reboul.

— De la dissymétrie créée par le courant continu dans les chaînes de dissolutions aqueuses d'électrolytes ayant un ion commun. Note de M. Chanoz.

Le phénomène électrique apparu dans une chaîne symétrique de dissolutions aqueuses d'électrolytes ayant un ion commun, traversée par le courant continu, résulte d'une dissymétrie engendrée pour le courant. Cette dissymétrie consiste en des *variations* inverses des concentrations aux deux contacts liquides.

Si l'*anion* est commun, M'R' se concentre au point de *sortie* du courant. Au contraire, l'accroissement de la concentration se produit au point d'*entrée* si le cathion est le même pour les deux électrolytes.

— Sur le rôle des impuretés dans l'effet photo-électrique sur les liquides. Note de M. Eugène Bloch.

L'eau ou la solution saline, conservée depuis quelque temps dans un flacon ou dans un verre est toujours photoélectrique, alors même que toutes les précautions de propreté ont été prises lorsqu'on la verse directement dans la cuve de l'appareil. Il est dû à des traces d'impuretés purement superficielles, probablement à des traces de matières grasses. Si, en effet, on puise le liquide au sens de la masse au moyen d'une pipette très propre, on peut obtenir un liquide non photoélectrique. Il semble donc résulter de ces faits que l'eau et les solutions aqueuses étudiées ne sont pas photoélectriques lorsque leur surface est parfaitement propre, mais que cette condition ne peut être réalisée que moyennant d'extrêmes précautions.

— Sur l'hypothèse de l'existence d'électrons positifs dans des tubes à vide. Réponse à la note de M. J. Becquerel. Note de M. A. Dufour.

L'auteur a indiqué dans une note antérieure que le faisceau positif déviable de M. J. Becquerel attribué par lui à des électrons positifs libres, n'était qu'*un afflux secondaire* prolongé par un faisceau canal. Un nouveau fait vient confirmer cette conclusion. On peut, en effet, produire la déviation du faisceau de M. J. Becquerel, dans un sens ou dans l'autre, en l'absence de tout champ magnétique.

— Spectrophotométrie à champ unichrome. Note de M. J. Thovert.

— De l'influence des matières étrangères au métal, sur la thermoélectricité et la résistivité de l'aluminium. Note de M. H. Pécheux.

La présence du fer et du silicium relève la résistivité de l'aluminium et le coefficient de température principal est d'autant plus élevé que la teneur en impuretés de l'aluminium est plus élevée elle-même.

— Recherches sur le coefficient de diffusion de l'émanation d'actinium. Note de M. G. Bruhat.

— Observations sur la cristallisation spontanée. Note de M. René Marcelin.

Lorsqu'on abaisse suffisamment la température d'un liquide surfondu, il se forme *spontanément* en différents points du liquide un certain nombre de centres de cristallisation. Un grand nombre d'expériences sur l'acétate de plomb ont montré : 1° Que toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir de cris-

tallisation spontanée diminue. Avec le temps total pendant lequel la matière a été maintenue à l'état liquide, mais est indépendant du nombre de cristallisations qui fractionnent ce temps total de fusion ; 2° que, toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir de cristallisation spontanée diminue lorsque la température à laquelle le liquide a été maintenu augmente.

— De la nature des métatungstates et de l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux du métatungstate de potassium. Note de M. H. Copeaux.

L'étude comparative des métatungstates et des boro, silico et phosphotungstates conduit à la constitution d'une série continue en $24 TuO^3$ où la stabilité augmente à mesure que la basicité diminue :

Metatungstates	$3 H^2O,\ 24 TuO^3,\ 6 M^2O + Aq$
Borotungstates	$B^2O^3,\ 24 TuO^3,\ 5 M^2O + Aq$
Silicotungstates	$Si^2O^4,\ 24 TuO^3,\ 4 M^2O + Aq$
Phosphotungstates	$P^2O^5,\ 24 TuO^3,\ 3 M^2O + Aq$

— Sur les phosphures d'étain. Note de M. Pierre Jolibois.

Le phosphure Sn^4P^3 pur cristallisé a été obtenu. Il est blanc d'argent et cristallise sa densité à 0° est 5,18. Il n'y a pas lieu de considérer les composés :

$$Sn^5P^2,\quad Sn^2P^3,\quad Sn^3P,\quad SnP,\quad SnP^2$$

comme composés définis. Un nouveau phosphure SnP^3, que Rose avait signalé a été préparé et dont l'existence avait été contestée par Mahn, a été préparé en chauffant à 620° en tube de verre d'Iéna scellé, dans le vide au moyen de l'étain pur et du phosphore rouge.

— Expériences sur un verre à vitre de fabrication ancienne devenu violet sous l'influence des rayons solaires. Note de M. Delachenal.

Ce verre chauffé a donné 71,3 c. c. pour 100 grammes d'un mélange gazeux contenant 68,2 % de gaz absorbable par la potasse et 3,1 c. c. d'oxygène avec un peu d'azote. L'analyse de ce verre a fait constater la présence de :

$$NaCl,\quad Na^2SO^4,\quad K^2SO^4 \text{ et } As^2O^3.$$

— Sur une méthode nouvelle pour déterminer la constitution des sucres. Note de M. Hanriot.

Il suffit de combiner le sucre au chloral ce qui se fait d'ordinaire aisément, et d'isoler le chloralose le moins soluble. Si on peut l'identifier avec un des chloraloses déjà connus le sucre est identifié puisqu'à chaque sucre correspond un chloralose différent. S'il s'agit d'un sucre nouveau, on oxydera le chloralose obtenu et ou l'on isolera l'acide correspondant. Suivant que l'on obtiendra un acide dextro, galacto ou mannochloralique, on conclura que le sucre essayé appartient au premier, au deuxième ou au troisième groupe. Si l'on obtenait un nouvel acide ce serait celui correspondant au quatrième groupe dont aucun représentant n'a pu jusqu'à ce jour être préparé. Quant aux sucres cétoniques deux seuls ont été essayés, le lévulose et le sorbose. Le premier donne un chloralose fusible à 228° qui, par oxydation, donnerait un acide bibasique. Quant au sorbose il a été jusqu'à présent impossible de le convertir en chloralose.

— Sur la prépondance de la température dans les décompositions directes : cas des éthers benzoïques et salicyliques. Note de M. Albert Colson.

Certains éthers sels principalement les éthers benzoïques chauffés en tubes scellés résistent à la température de 290°, mais se décomposent nettement vers 300° suivant l'équation :

$$C^6H^5COOC^nH^{2n+1} = C^6H^5CO^2H + C^nH^{2n}.$$

Le benzoate de méthyle s'est refusé à toute décomposition à 300-310 mais chauffé pendant 7 heures à 350 en tubes scellés il n'a donné que de l'acide carbonique. La décomposition du benzoate de méthyle diffère donc absolument celle de ses homologues.

Le salicylate d'éthyle donne de l'acide carbonique et d'éthylène quand on le chauffe à 300°. Il y a aussi formation d'un peu de phénol. Le salicylate de méthyle donne en abondance du gaz carbonique et dé l'anisol.

La décomposition du benzoate de méthyle montre que chaque corps a sa température et son mode de décomposition. Quant aux homologues du benzoate de méthyle leur dédoublement est si net il se fait à des températures si bien définies, que ces réactions organiques fournissent la meilleure preuve que la cause déterminante des réactions chimiques est la température. L'addition de chaux pas plus que la quantité de chaleur dégagée par la réaction ne jouent un rôle déterminant dans ces dédoublements. Si la chaux paraît activer la réaction, ce résultat n'est certainement pas dû à l'énorme quantité de chaleur que cette base dégage en se combinant à l'acide carbonique, puisque les deux corps restent libres séparément. C'est bien la température qui est le facteur principal de ces dédoublements.

— Tranformation de l'acide pinonique en acide diméthyl-1-3-phénylacétique-4. Note de MM. Ph. Barbier et Grignard.

L'acide pinonique premier stade de l'oxydation du pinène par le permanganate chauffé avec un poids équimoléculaire de brome et une quantité d'eau égale au poids du mélange de l'acide et du brome dans un autoclave émaillé à 100° pendant 14 heures donne, quand on a saturé par le bicarbonate de sodium, un précipité bien floconneux par l'acide chlorhydrique, puis un précipité nacré qui purifié par recristallisation dans l'eau bouillante donne les aiguilles fusibles à 102°. Ce produit est un acide monobasique répondant à la formule $C^{10}H^{12}O^2$:

$$C^{10}H^{16}O^3 = C^{10}H^{12}O^2 + H^2O + H^2.$$

Cet acide n'est autre que l'acide diméthyl 1-3-phénylacétique-4.

— Préparation d'anhydrides d'acides cycliques et acycliques. Note de M. Behal.

Il est possible d'obtenir et peut-être de préparer les anhydrides d'acides cycliques et ces acides eux-mêmes à partir des dérivés trihalogénés sur un même atome de carbone cette réaction peut conduire à l'obtention et peut-être à la préparation d'anhydrides d'acides de la série acyclique. L'action du chlo-

rure de benzoyle sur les acides gras montre que l'on peut préparer de même les anhydrides cycliques et les anhydrides des acides de la série grasse.

— Hétéromérie normale du *Phlcx Subulata.* Note de M. Paul Vuillemin.

— Détermination expérimentale des doses efficaces de rayonnement X obtenues par les tissus de l'organisme. Note de M. H. Guilleminot.

— Action de la lampe en quartz à vapeurs de mercure sur la toxine tétanique. Note de MM. Jules Courmont et Th Nogier.

— Action de la d'arsonvalisation sur la circulation périphérique. Note de M. E. Doumer.

— Constitution du macromicleus des infusoires ciliés. Note de M. Faure-Frémiet.

— Granulations interstitielles et mitochondies des fibres musculaires striées. Note de MM. A. Regaud et M. Favre.

— Sur la structure qu'acquiert le canulicule seminifère de la taupe (*Talpa Europœa L.*), après la période de reproduction. Note de M. A. Lecaillon.

— Sur la découverte d'un horizon danien à Echinides dans le bassin de la Seybouse (Algérie). Note de M. Dareste de la Chavanne.

— Variations physicochimiques de l'eau de mer littorale à Concarneau. Note de M. R. Legendre.

— M. Eustrate-Anastase Peltekis adresse un « nouveau calendrier réel, scientifique universel. »

Sance du 15 mars. — Sur les systèmes d'équations différentielles homogènes. Note de M. Gaston Darboux.

— Régime des fleuves. Note de M. Bouquet de la Grye.

— Sur les rayons magnéto-cathodiques. Note de M. Gouy.

— M. Pierre Duhem fait hommage à l'Académie des sciences de la seconde série de ses *Etudes sur Léonard de Vinci, ceux qu'il a lus et ceux qui l'ont lu.*

— Commission chargée de dresser une liste de candidats au poste d'associé étranger, MM. Darboux, Bouquet de la Grye, H. Poincaré, Ph. van Tieghem, A. Gautier, Ed. Perrier sont nommés.

— M. Eugène Biver, déférant au devis exprimé par sa mère, feu Mme Hector Biver, fille de Pelouze, fait hommage à l'Académie d'un buste en marbre du savant.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La Geometria non Archimedea*, par Giuseppe Veronèse ;

2° Le n° 1 du *Bulletin de l'Office international d'hygiène publique* ;

3° *De la nécessité urgente de créer un laboratoire d'essais aérodynamiques destiné à fournir aux aviateurs les éléments nécessaires à la construction des aéroplanes et manière d'organiser ce laboratoire*, par S. Drzewiecki ;

4° *Des hélices aériennes. Théorie générale des propulseurs hélicoïdaux et méthode de calcul de ces propulseurs pour l'air*, par S. Drzewiecki.

— Comparaison des raies du spectre de l'arc électrique et du soleil. Pression de la couche renversante de l'atmosphère solaire. Note de M. Fabry et Buisson.

Les longueurs d'onde de raies, dans les spectres de lignes, croissent avec la pression du milieu où elles sont produites. Le déplacement des raies permet donc de mesurer les variations de pression. En comparant les raies du spectre solaire avec les raies correspondantes de l'arc à la pression atmosphérique, on a un moyen d'évaluer la pression de la couche renversante. Si toutefois aucun autre phénomène n'intervient. L'application de cette méthode conduit à ce résultat que dans la région de l'atmosphère solaire où se produit l'absorption par la vapeur de fer, la pression est de 5 à 6 atmosphères.

— Sur certains systèmes triples orthogonaux. Note de M. Haag.

— Sur les singularités des fonctions analytiques en dehors du cercle de convergence. Note de M. Paul Dienes.

— Equations fondamentales pour l'étude expérimentale des aéroplanes. Note de M. Drzewiecki.

— Sur les mesures du coefficient de la résistance de l'air effectuées au moyen d'expériences faites en aéroplane. Note de M. A. Etévé.

— Sur la décomposition de l'eau par les sels de radium. Note de M. Debierne.

Contrairement à l'opinion de M. Ramsay l'eau a pu être décomposée par le radium sans qu'il y ait contact entre l'eau et le sel ou l'émanation, simplement par l'action des rayons pénétrants β et γ.

— Action chimique sur l'eau des rayons pénétrants. Note de M. Miroslaw Kernbaum.

Les rayons pénétrants de radium, en agissant sur l'eau distillée à travers le verre, dégagent de l'hydrogène et forment simultanément de l'eau oxygénée.

— Sur la question de l'émission et de l'absorption de lumière incomplètement polarisée dans un champ magnétique et sur le phénomène de Zeeman dans les spectres cannelés Note de M. Jean Becquerel.

— Utilité de la méthode graphique dans l'étude des instruments de musique anciens. Note de M. Marage.

— Sur les forces électromotrices d'aimantation. Note de M. V. Posejpal.

La force électromotrice d'une pile thermoélectrique métallique change, si l'on excite dans le voisinage d'une série de soudures un champ magnétique intense. Ce changement n'est pas lié à la présence d'un métal ferromagnétique il est indépendant de la direction du champ. On peut supposer que ce changement est dû à une nouvelle force électromotrice, mais les expériences n'ont pu démontrer si cette force électromotrice d'aimantation existerait encore dans le cas d'une uniformité absolue de la température. Cette force électromotrice d'aimantation croît avec le champ magnétique, mais elle ne croît pas proportionnellement. Pour le couple FeCu il semble qu'il doit y avoir un maximum. Cette force électromotrice d'aimantation est de sens opposé à la force purement thermoélectrique, si ce sont les soudures les plus chaudes qui se trouvent dans le champ ; elle est de même sens dans ce cas inverse. Le contraire devrait être vrai seulement avec le couple CuZn et pour des champs relativement faibles. Si l'on supposait que cette force électromotrice d'aimantation consiste principalement dans un changement de la différence de potentiel au contact, on obtiendrait pour cette grandeur une augmentation dans le

champ magnétique pour FeZn et FeCu. Dans le cas de CuZn on obtiendrait d'abord une diminution, puis une augmentation. Les forces $5eA/B$ doivent (A et B désignent les métaux de la pile thermoélectrique) satisfaire à la relation :

$$5\,e_{\text{FeCu}} + 5\,e_{\text{CuZn}} + 5\,e_{\text{FeZn}} = 0.$$

Le fait que les courants thermomagnétiques sont presque indépendants de la résistance semble indiquer qu'on ne peut pas les envisager comme provenant d'un simple changement de la force électromotrice par aimantation.

— Cryoscopie des colloïdes. Note de M. Jacques Duclaux.

La pression osmotique qu'exerce une solution, et le point de congélation de cette solution, dépendent l'un et l'autre suivant une relation que la thermodynamique permet d'établir. Il existe un rapport constant entre la pression osmotique P, d'une part, et la différence Δ des points de congélation du solvant pur et de la solution, d'autre part. Si ce solvant est l'eau, si P est exprimé en mégabaryes (ou sensiblement en atmosphères) et Δ en degrés la relation s'écrit :

$$P = 12{,}2\Delta.$$

Cette relation se vérifie avec les colloïdes et montre que ces derniers ne sont pas comme on le croit souvent, à l'écart de toute loi stœchiométrie. Le fait que l'on peut raisonner sur la pression osmotique des colloïdes comme sur celle d'un électrolytique montre qu'il n'y a rien d'absurde à étendre aux colloïdes, avec les modifications convenables, les lois de la diffusion, par exemple, ou celles de la différence de potentiel au contact d'après Nernst. En tout cas, on peut déjà en tirer une conclusion relative à la valeur des déterminations cryoscopiques appliquées aux colloïdes. L'étude de la pression osmotique montre, en effet, que celle-ci n'est pas proportionnelle à la concentration. Il doit en être de même de l'abaissement cryoscopique. Malfitano et Michel l'ont d'ailleurs déjà montré dans un cas particulier. On ne peut donc définir d'*abaissement moléculaire* et les nombres qui ont été donnés comme représentant le poids moléculaire d'un colloïde n'ont probablement aucune valeur à ce point de vue.

— Sur un nouvel isomère de l'indigo. Note de MM. A. Wahl et P. Bayard.

On sait que dans les cétones la fonction CO communique aux groupements hydrocarbonés voisins une très grande aptitude réactionnelle. Celle-ci se retrouve d'une façon particulièrement nette chez le groupe CH^2 et un certain nombre de combinaisons hétérocycliques telles que les dérivés de la pyrozolone, de l'isoxazolone, de l'acide rhodonique, de la thiohydantoïne, etc. Ces composés réagissent en effet facilement sur les aldéhydes, les sels diazonium, le chlorure d'isatine, l'acide nitreux, etc. Cependant, dans toutes ces molécules, le groupe méthylénique n'est pas voisin d'une fonction cétonique, le carbonyle avec lequel il est lié est en réalité celui d'une lactame ou d'une lactone.

On pouvait se demander si, en s'adressant à des molécules plus simples, mais d'une constitution analogue le groupement CH^2 jouirait encore de ces mêmes propriétés. C'est dans ce but que la lactame de l'acide O-amidophénylacétique ou oxindol a été étudié puisqu'il présente une grande analogie avec les pyrazolones :

C — CH² — CO — C — AzH (noyau benzénique) R — C — CH² — CO — Az — AzH

et aussi parce que la formation d'isatoxime sous l'influence des vapeurs nitreuses permettait de prévoir les propriétés négatives du groupe méthylénique. Ces prévisions se sont trouvées vérifiées. C'est ainsi que l'oxindol se combine avec les aldéhydes aromatiques pour donner des composés colorés bien cristallisés : le seul analysé jusqu'ici est alors obtenu avec le pipéronal. Cette réaction paraît générale. L'oxindol réagit sur les aldéhydes comme le fait son isomère l'indoxyle en donnant une nouvelle série de combinaisons isomères des indogénides que l'on désigne sous le nom de isoindogénides :

$C^6H^4 \langle{}^{CO}_{AzH}\rangle C = CH - R$ — Indogénides

$C^6H^4 \langle{}^{C = CH - R}_{AzH}\rangle CO$ — Isoindogénides

Les cétones donnent-elles avec l'oxindol des isoindogénides correspondant aux indogénides qu'elles donnent avec l'indoxyle ? la condensation de l'oxindol avec l'isatine était particulièrement intéressante à étudier : Or, cette condensation s'obtient très facilement en solution acétique en présence de l'acide chlorhydrique. On a ainsi un colorant indénoïde :

$$C^6H^4\langle{}^{CH^2}_{AzH}\rangle CO + CO\langle{}^{CO}_{AzH}\rangle C^6H^4 = H^2O + C^6H^4\langle{}^{C}_{AzH}\rangle CO\ CO\langle{}^{C}_{AzH}\rangle C^6H^4 \quad (C = C)$$

Ce produit est entièrement différent de l'indirubine. Cette dernière a été obtenue par condensation de l'oxindol avec le chlorure d'isatine dans les conditions décrites à propos des phénylisoxazolones (*C. R.* t. CXLVII, **1909**, p. 352). Le nouvel indigo préparé comme il a été dit ci-dessus est le 3-3-bis-indol-indigo : c'est le deuxième isomère chimique de l'indigotine que la théorie permettait de prévoir, mais qui était inconnu jusqu'ici.

— Condensation des éthers mesoxaliques avec les éthers phénoliques. Note de MM. A. Guyot et G. Estéva.

L'acide sulfurique permet de condenser les éthers mesoxaliques avec les éthers phénoliques. La réaction a lieu en deux phases. On obtient d'abord un éther phényltartronique substitué ; puis par une condensation plus profonde un éther diphénylmalonique :

$$RO - C^6H^4 - C \begin{cases} CO^2R \\ OH \\ CO^2R \end{cases} \qquad \begin{matrix} RO - C^6H^4 \\ RO - C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO^2R \\ CO^2R \end{matrix}$$

Ether phényltartronique — Ether diphénylmalonique

— Action de la potasse caustique sur le bornéol sur le camphre et sur l'isobornéol ; acide campholique, racémique. Note de M Marcel Guerbet.

Dans le traitement à 250°-280° des bornéols gauche et droit par la potasse caustique anhydre on obtient les acides campholiques correspondants, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène, il y a en même production de camphre. La formation de ces derniers corps ne peut s'expliquer que par la réaction inverse à celle qui le produit par l'action de la potasse sur le camphre. Il doit se produire un équilibre et la production du camphre doit être constante mais d'autant moindre que la réaction a lieu à une température plus élevée.

La genèse de l'acide campholique dans cette réaction s'explique par l'équation :

$$C^{10}H^{18}O + KHO = C^{10}H^{17}KO^2 + H^2$$

Quand on chauffe le camphre en tube scellé à 280-290° avec 2 fois son poids de potasse caustique complètement déshyratée on obtient de l'acide campholique et un peu d'acide isocampholique. On a ainsi une proportion d'acide campholique presque théorique.

L'isobornéol donne de l'acide campholique inactif qui s'est montré identique à celui obtenu avec un mélange à parties égales d'acides campholiques droit et gauche. Cet acide racémique fond à 109°.

— Propriétés optiques et genèse du feldspath néogène des sédiments du bassin de Paris. Note de M. F. Grandjean.

— Sur la nitrification dans les sols en place. Note de MM. Pouget et Guiraud.

Des expériences faites à Alger il résulte les faits suivants :

1° Pendant l'hiver sur le littoral algérien, la nitrification n'est entravée que lorsque les pluies persistantes gorgent le sol d'humidité ; 2° Après cet arrêt la nitrification ne repart ensuite que difficilement. (Elle ne commence que fin de mai, un mois après la fin de la période pluvieuse) ; 3° Pendant l'été dans un sol compact, la nitrification a lieu, mais elle s'accompagne bientôt du phénomène de la dénitrification ; le taux d'azote nitrique diminue, on ne peut arguer de son entraînement par le drainage, les pluies sont très faibles et l'évaporation superficielle concentre, au contraire, les nitrates avec la surface du sol.

— Influence des engrais minéraux sur quelques cypéracées. Note de M. J. B. Gèze.

— Les centres monostatiques et le traitement de l'artériosclérose. Note de M. Bonnier.

— Contribution à l'étude des hypnoanesthésiques. Note de MM. A. Brissemoret et J. Chevalier.

— Sur une microsporidie parasite d'une Grégarine. Note de MM. Léger et O. Duboscq.

— Sur l'araignée *Mosquero*. Note de M. Léon Diguet.

Dans le village des parties élevées du Michoacan au Mexique, on a conservé depuis les temps précolombiens l'habitude d'avoir recours à une araignée vivant en colonie pour se défaire des mouches qui à l'époque des pluies envahissent en grande abondance les habitations rurales. Pour cela les indigènes suspendent au plafond de leur maison un rameau de l'arbre qui est un chêne (*Quercus polymapha*), contenant une portion de nid de l'araignée. Cette dernière est de petite dimension, elle vit dans les altitudes froides de 2 500 mètres. Le nid qu'elle fait peut atteindre 2 mètres carrés de surface. Dans toutes les parties à l'intérieur de ce nid, on rencontre en très grande abondance un Latridide du genre *mélanophtalma*. Le rôle qui incombe à ce coléoptère d'infime dimension est de présider à la propriété du nid en faisant disparaître et en transportant les détritus qui peuvent encombrer ou souiller les galeries ; sa principale nourriture paraît être les restes du repas de l'araignée.

— Sur l'araignée *Mosquero*. Note de M. Eugène Simon.

L'araignée *Mosquero* est une espèce nouvelle d'un genre nouveau *Cœnothele* de la famille des *Dictynides*. C'est le *Cœnothele Gregalis*. Elle a 4 à 5 millimètres de longueur. Une autre araignée, qui vit en commensal avec l'araignée Mosquero, est aussi une espèce nouvelle du genre *Pœcilochroa* de la famille des *Dranides*. C'est le *Pœcilochroa convictrix*.

— Extension du terrain houiller sous les morts terrains dans le bassin d'Alais (Gard). Note de M. G. Fabre.

— Sur les tremblements de terre du 28 décembre 1908 et du 23 janvier 1909. Note de M. D. Egénitis.

— Sur un phénomène lumineux observé à Brest dans la soirée du 22 février. Note de M. Thierry d'Argenlieu.

Séance du 22 mars. — Sur les systèmes d'équations différentielles homogènes. Note de M. Darboux.

— Contribution à la recherche des planètes ultraneptuniennes. Note de M. A. Gaillot.

Les observations de Neptune ne peuvent servir actuellement à la recherche d'une planète plus éloignée du soleil. Par les observations d'Uranus on arrive à admettre comme possible l'existence de deux planètes, l'une dont la masse serait $\frac{1}{64\,000}$ environ, l'autre avec une masse approximative égale à $\frac{1}{14\,000}$. La distance au total de ces deux planètes serait d'ailleurs affectée d'une assez grande incertitude.

— M. Picard dépose sur le bureau de l'Académie la deuxième édition du t. III de son *Traité d'Analyse*.

— M. Termier est élu membre de la section de Minéralogie en remplacement de M. A. Gaudry par 33 suffrages M. Haug en a obtenu 14 et M. Boule 13.

— M le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Service géographique de l'Armée. Rapport sur les travaux exécutés en* 1907.

2° Les 108 premiers fascicules des *Communications from the physical. Laboratory at the University of Leiden by.* Prof. Dr H. Kammerlongh Onnes.

3° *La materia radiante et raggi magnetici* par Auguste Righi.

— Sur le spectre de la comète 1908 (Morehouse). Note de MM. A. de la Baume Pluvinel et F. Baldet.

Le spectre de la Comète Morehouse présente le spectre de l'azote celui du cyanogène et celui du carbone.

— Sur un procédé alterné. Note de M. A. Goursat.

— Une application du calcul fonctionnel à l'étude des équations aux dérivées partielles linéaires, du troisième ordre, du type hyperbolique. Note de M. R. d'Adhémar.

— Stabilité et déplacement de l'équilibre. Note de M. C. Raveau.

La capacité calorifique à volume constant, la compressibilité adiabatique sont plus grandes lorsqu'on laisse se produire les modifications intérieures que lorsqu'on les entrave. La capacité calorifique à pression constante, la compressibilité isotherme sont plus grandes lorsqu'on laisse se produire les modifications intérieures que lorsqu'on les entrave.

— Sur des solutions particulières de l'équation : $\frac{\delta^2\varphi}{\delta x^2} - \frac{\delta\varphi}{\delta t} = 0$. Note de M. Henri Larose.

— Etincelles de résonnateurs. Analyse spectroscopique. Note de MM. G. A. Hemsalech et à Zimmern.

— Sur les phénomènes de Zeeman normaux et anormaux dans le spectre des vapeurs (Réponse à la note de M. J. Becquerel). Note de M. A. Dufour.

Est-ce que MM. Becquerel et Dufour vont encore entretenir une polémique qui trop longtemps a duré. Les Comptes-rendus n'y suffiraient pas si chacun en usait à sa guise pour y entamer des discussions personnelles. Nous ne pensons pas qu'ils soient faits pour cela et nous nous étonnons que l'Académie tolère si longtemps un pareil état de choses qui devient abusif. C'est à la Société de Physique que la discussion doit se poursuivre s'il y a lieu.

— Sur les propriétés magnétiques de quelques composés du fer. Note de M. Wologdine.

Voici les températures auxquelles certains composés du fer semblent perdre leur magnétisme, au moins dans les conditions expérimentales où l'on a opéré :

Oxyde magnétique de fer Fe^2O^3	525°	Carbure de fer et de tungstène $2\,Fe^3C\,.\,3\,Az^2C$.	80°
Pyrrhotine (sulfure de fer)	300°	Franklinite Fe^2O^3ZnO	61°
Pyrrhotine nickelifère	300°	Phosphure de fer Fe^3P	445°
Carbure de fer	180°		

— Sur l'approximation des corps noirs employés comme récepteurs. Note de M. C. Féry.

— Contribution à l'étude du rayonnement. Note de M. G. Millochau.

— *Flamme de phosphorescence et flamme de combustion du soufre*. Note de M. L. Bloch.

— Etude expérimentale sur le coefficient de partage et son application au dosage des acides volatils des vins. Note de M. Philippe Malvezin.

L'acidité acquise par l'éther varie avec la concentration en acides gras volatils, mais est indépendante de la concentration en acides fixes. Il est donc possible de doser très rapidement l'acidité volatile des vins en se servant de la solubilité de ces acides dans l'éther sulfurique à 65° et en tenant compte qu'ils s'y dissolvent dans la proportion de 70 %.

— Nouveau mode de préparation des dérivés halogénés β du naphtalène. Note de MM. G. Darzens et E. Berger.

L'action des composés halogénés du phosphore sur les alcools et phénols sodés peut conduire non seulement à la formation d'éthers ou phosphoreux ou phosphoriques comme on l'a seulement considéré jusqu'ici ; mais aussi à celle des éthers chlorhydriques. Cette vue théorique a conduit aussi à la préparation pratique des naphtalènes β-chlorés ou β-bromés qui consiste à traiter le β-naphtol sodé par le trichlorure ou le tribromure de phosphore.

— Sur le rôle de la magnésie dans la transformation du saccharose à différentes températures. Note de M. J. Trébot.

1° Pour de courtes durées, la transformation du saccharose commence à devenir stationnaire avec la diastase renfermant de la magnésie à partir de 40°, alors qu'elle continue encore à 60° pour la diastase n'en renfermant pas;

2° L'influence de la diastase purifiée par précipitations successives (ces précipitations ont été au nombre de 12) et ne laissant plus qu'un résidu minéral impondérable, tout en étant très diminuée, n'est pourtant pas nulle ;

3° Aux températures élevées, il y a plus de saccharose transformé dans le même temps, par la diastase avec la magnésie, que par la diastase sans magnésie, et il y a entre l'action de la magnésie et l'influence de la température une équivalence.

La magnésie, dans l'espèce. joue donc (sans doute avec le secours d'autres impuretés) le rôle dévolu en gros à l'invertine et, en général aux ferments, rôle que M. Ernest Solvay désigne sous le nom de thermocatalyse.

— Recherches biochimiques sur le développement de l'anthocyane chez les végétaux. Note de M. R. Combes.

Quelles que soient les causes qui provoquent le développement de l'anthrocyane dans les végétaux, l'apparition de ce pigment semble liée à une accumulation de sucres et de glucosides dans les tissus et

à une diminution dans la proportion des dextrines. Les variations éprouvées par les hydrates de carbone insolubles ne semblent pas jouer un rôle direct dans le rougissement, puisqu'elles ont lieu dans des sens différents suivant les causes qui déterminent la production du pigment rouge.

— Etude de l'action du fer sur le vin. Note de M. Trillat.

La composition d'un vin qui a subi le contact du fer se rapproche de celle des vins vieux et les modifications chimiques si rapides qu'on observe au cours de cette action sont en quelque sorte une déformation des réactions lentes du vieillissement normal ; c'est une vieillesse anticipée qui marque bientôt la décadence du vin.

— Pénétration des liquides pulvérisés dans les voix respiratoires. Note de M. Cany.

— Squelette du membre postérieur de *Bradypus* (*Scœopus*) *torquatus* (Ill.). Note de M. Ménégaux.

— Sur la géologie du bassin de l'Ogooué. Note de M. Arsandaux.

— Sur l'âge et la nature des plissements les plus récents des reliefs intérieurs de l'Atlas tellien oriental (Algérie). Note de M. L. Joleaud.

M. A. Rateau adresse deux notes intitulées : *Méthodes d'expériences pour recherches aérodynamiques et Centres de poussée.*

— M. G. Barbaudy adresse une note intitulée : *Aviation.*

Séance du 29 mars. — M. le Président souhaite la bienvenue, au nom de l'Académie, à M. le Président, M. le Secrétaire, MM. les Membres du Comité international des Poids et Mesures, présents à la séance.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse amplication du Décret portant l'approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Termier pour occuper dans la section de Minéralogie, la place vacante par le décès de M. Gaudry.

— Complément et résumé des observations faites à Meudon sur la Comète de Morehouse. Note de MM. Deslandres, A. Bernard et J. Bosler.

— Sur la diffraction des ondes hertziennes. Note de M. H. Poincaré.

— Formules extrêmement simples relatives au coefficient de selfinduction et à la constate du temps d'une bobine très longue. Note de M. Marcel Deprez.

— Au sujet de *Trypanosoma Pecaudi* de *Trypanosoma dimorphon* et de *Trypanosoma congolense*. Note de M. A Laveran.

L'auteur conclut d'inoculations faites à des moutons que les trois trypanosomes en question sont des espèces bien distinctes.

— Grimaldi (Matignon) est élu Associé Etranger en remplacement de Lord Kelvin décédé par 51 suffrages. Lord Rayleigh, l'illustre savant, n'obtient que trois voix. Il y a deux bulletins blancs. Quels sont ces deux indépendants ? En conséquence, Grimaldi (Matignon) dit Albert Ier, prince de Monaco est proclamé élu.

— M. Boudier est élu correspondant de l'Académie dans la section de Botanique en remplacement de M. Masters décédé par 48 suffrages. M. Battandier n'ayant obtenu qu'un suffrage.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la Chaire de Mécanique Analytique et Mécanique Céleste du Collège de France.

— Le Recteur Magnifique de l'Université catholique de Louvain invite l'Académie à se faire représenter aux solennités académiques destinées à commencer le soixante-quinzième anniversaire de sa restauration les 9, 10 et 11 mai 1909.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : « Transmission automatique de l'heure de l'Observation de Besançon à l'Hôtel de ville à l'Université au domicile des fabricants d'horlogerie etc. » par M. A. Sallet.

— Sur certains systèmes cycliques. Note de M. G. Tzitzeica.

— Sur un principe général d'uniformisation. Note de M. Paul Kœbe.

— Dispositif pour la mesure de très petits déplacements des raies spectrales. Note de MM. H. Buisson et Ch. Fabry.

— Sur la dissociation hydrolytique du chlorure de bismuth. Note de M. René Dubrisay.

La dissociation électrolytique du chlorure de bismuth a lieu suivant l'équation :

$$BiCl^3 + H^2O = BiOCl + 2HCl.$$

D'après cette équation le système doit être divariant. En outre, d'après la loi du déplacement de l'équilibre une élévation de température doit correspondre à une diminution dans le degré de dissociation. L'expérience démontre que l'on se trouve bien en présence d'un système divariant et qu'il ne se produit par conséquent qu'un seul oxychlorure. De plus, le degré de dissociation diminue à mesure que la température s'élève.

— Calcul des poids moléculaires au moyen des densités de vapeurs cas du toluène. Note de M. A. Leduc.

— La radioactivité des sources thermales de Bagnères de Luchon. Note de MM. Charles Moureu et Adolphe Lepape.

— Impossibilité de prévoir par la thermochimie la stabilité de composés comparables d'argent et de plomb. Note de M. Albert Colson.

La chaleur de formation de composés semblables ne fournit aucune indication touchant leur stabilité relative ; de plus, à température constante un corps défini, tel que le nitrate de plomb, peut acquérir une stabilité beaucoup plus grande par dissolution, quoique sa chaleur de formation soit diminuée par le fait de cette dissolution.

— Obtention de nouveaux chlorures de silicium de la série silicométhanique. Note de MM. A. Besson et L. Fournier.

Par l'action de l'effluve sur les vapeurs de silicichloroforme en présence d'hydrogène, on a pu réaliser une méthode d'obtention des chlorures de silicium de la série saturée, avec cet avantage qu'on

peut obtenir ces corps à un haut degré de pureté, grâce à l'absence d'oxychlorures qui sont pour ainsi dire inséparables quand ils s'y rencontrent.

— Purification frigorifique arsénicale de l'acide sulfurique hydraté. Note de M. Morancé.

L'acide sulfurique concentré, marquant 65,5 à 65,8 à l'aréomètre, et, contenant 93,5 à 94 °/₀ de monohydrate, cristallise à environ 20° en abandonnant des cristaux constitués par de l'acide sulfurique monohydraté. Cependant la concentration à 66° n'est pas une condition nécessaire pour obtenir la congélation. L'acide sulfurique beaucoup plus hydraté cristallise à quelques degrés au-dessous de zéro. Mais il faut pour cela que l'acide ait une densité déterminée. Cette densité doit être comprise entre 63° et 64° Bé. De l'acide sulfurique coulant de la tour de Glover et renfermant le maximum d'impuretés a été soumis à une température qui a varié de — 8° à + 2° pendant 24 heures, au bout de ce temps une partie de l'acide a été congelée. L'analyse de la partie liquide et de la partie solide a montré que cette dernière est beaucoup moins impure que l'autre, quoique plus concentrée. La congélation est donc un moyen de purification de l'acide sulfurique hydraté surtout en ce qui concerne l'arsenic, impureté de beaucoup la plus gênante au point de vue industriel.

— Sur les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide picrique. Note de M. Leo Vignon.

1° La coloration des solutions d'acide picrique dans les dissolvants expérimentés (eau, alcool, éther, benzine) varie dans le même sens que la conductibilité électrique de ces solutions ;

2° Les solutions aqueuses d'acide picrique teignent la laine et s'appauvrissent quand leur conductibilité électrique atteint une certaine valeur. Cette condition peut être réalisée, soit en augmentant la quantité d'acide picrique dissous, soit en ajoutant au bain un acide tel que l'acide chlorhydrique ;

3° En solution alcoolique la fixation de la matière colorante est très faible, en présence de 1/10 000 d'acide chlorhydrique malgré une conductibilité électrique assez considérable.

Il semble que la fixation de l'acide picrique sur la laine soit due, dans les conditions où l'on a opéré à une réaction chimique de la fibre sur la matière colorante fortement ionisée au sein de l'eau.

Cette réaction chimique ne paraît pas être un phénomène de solification, la teinture de la laine par l'acide picrique, en effet, ne se produit pas en milieu benzénique ; or il a été démontré que l'acide picrique dissous dans la benzine s'unissait aux bases organiques et formait des sels avec de grands dégagements de chaleur.

— Condensation du dicétobutyrale de méthyle avec les carbures et les amines aromatiques. Note de MM. A. Guyot et V. Badonnel.

Les éthers mésoxaliques, ainsi que cela a été démontré, présentent une aptitude remarquable à fixer sur leur carbonyle médian une molécule d'un carbure, d'un phénol ou d'une amine aromatique et il en résulte une méthode de préparation des aldéhydes.

Cette faculté de condensation est due, vraisemblablement à l'accumulation de deux radicaux négatifs sur un même carbonyle ; dès lors, il semble qu'on doit la retrouver dans toutes les molécules qui renferment un carbonyle placé dans des conditions analogues

Des recherches ont été effectuées sur les éthers dicétobutyriques, qui sont les corps de cette sorte les plus abordables. On a obtenu par combinaison de la diméthylaniline et du dicétobutyrale de méthyle, le paradiméthylamidophénylacétylglycolate de méthyle :

$$(CH^2)^2Az - C^3H^4 - C \begin{cases} CO^2CH^2 \\ -OH \\ COCH^3 \end{cases}$$

qui cristallise dans le sulfure de carbone en feuillets fusibles à 81°.

La paradiméthylamidophénylacétylglycolate de méthyle préparé de la même manière avec la dicéthylaniline est en prismes fusibles à 56°. Ces éthers donnent avec la phénylhydrazine des hydrazines fusibles à 106 et 153°. La condensation des éthers dicétobutyriques avec les carbures automatiques a lieu en deux phases. Il se forme d'abord un éther phénylacétylglycolique, puis un éther diphénylacétylglycolique, puis un éther diphénylacétylacétique.

— Sur l'allylcarbinol ; passage à la série du furfurane. Note de M. Paiselle.

Pour préparer l'allylcarbinol ou butène-1-ol-4 de manière à avoir un rendement d'environ 20 à 25 °/₀. On opère de la façon suivante. Dans un matras on introduit 12 grammes de magnésium, 15 grammes de trioxyméthylène et de l'éther anhydre. On y fait tomber goutte à goutte une solution éthérée de 120 grammes de bromure d'allyle en agitant très fréquemment. Après cette opération le matras est chauffé au bain-marie pendant 14 heures. Les produits ds la réaction sont versés dans une assez faible quantité d'eau glacée. On ajoute de l'acide sulfurique, on décante et l'on extrait la couche aqueuse d'éther. Les deux solutions éthérées sont réunies. Dans cette réaction il se forme du diallyle, de l'allylcarbinol et le formal de l'allylcarbinol :

$$CH^2 \begin{cases} O - CH^2CH^2 - CH = CH^2 \\ O - CH^2CH^2 - CH = CH^2 \end{cases}$$

Par bromuration de l'allylcarbinol en solution chloroformique on obtient le dibromo-1 ; 2-butanol-4 :

$$CH^2Br - CHBr - CH^2CH^2OH$$

qui bout à 112°-114° sous 11 millimètres de pression. Dissous dans l'éther et traité par de la potasse finement pulvérisée en quantité légèrement supérieure à celle correspondant à une molécule de potasse pour 1 molécule de bromure, ce bromure donne un corps bouillant à 150°-151° sous la pression ordinaire. Ce corps est le monobromotétrahydrofurfurane.

— Sur la cyclisation des dicétones acycliques par MM. E.-E. Blaise et A. Kœhler.

On sait qu'à partir des termes δ-dicétoniques, les dicétones peuvent se cycliser dans des conditions d'ailleurs variables. Mais, d'une part, on n'a jamais recherché jusqu'à quels termes cette cyclisation est possible et, d'autre part, les travaux relatifs aux ε et ζ-dicétones sont très peu nombreux, étant

données les difficultés que présentait jusqu'ici leur préparation. Quant aux dicétones à groupements cétoniques plus éloignés, elles étaient inconnues.

Maintenant qu'il existe une méthode commode et indépendante de la position relative des deux carbonyles il a été possible de faire des recherches sur leur cyclisation. Le γ δ-dicétones ne sont connues que sous la forme cyclique. Les alcoylcyclohexénones (*Knœvenagel Lieb. Ann.*, t. CCLXXXI, p. 117). Elles ont déjà été étudiées.

Les dicétones ε sous l'influence des alcalis en solution alcooliques, et à l'ébullition se cyclisent avec une très grande facilité, en partant de l'éther diacétyladipique le produit est pur du premier jet. Le corps qui prend naissance est un alcoyl-1-acidyl-2-cyclopentène-1 :

```
                                                   R
        R                                          |
        |                                          C
        CO                    ──→                  C
 CH²/   CH² — CO — R                       CH²/  \C — CO — R
   |      |                                  |     |
 CH²    CH²                                CH²───CH²
```

La cyclisation a lieu en donnant lieu à un cycle en C^5 plutôt qu'en C^7. La constitution des alcoylacidylcyclopentènes s'établit facilement par oxydation au moyen du permanganate. Avec le méthyl 1-éthanoyl-2-cyclapentène 1 (méthyldihydropentèneméthylcétone de Perkin) on obtient de l'acide acétique et de l'acide γ-acétylbutyrique :

```
      CH³                                  CH³
      |                                    |
      C                                    CO
 CH²/  \C — COCH³        ──→         CH²/   CO²H + CH³COOH
   |     |                             |      |
 CH²───CH²                           CH²    CH²
```

La décanedione 3 : 8 donne par cyclisation l'éthyl-1-propanoyl 2-cyclopentène-1 liquide incolore bouillant à 94-95° sous 14 millimètres de pression.

Parmi les ζ-dicétones on a cyclisé la nonanedione 2-8 au moyen de l'acide sulfurique concentré et à froid. Elle donne aussi le méthyl-1-éthanoyl-2 cyclohéxène-1 :

```
      CH³                                     CH³
      |                                       —
      CO                                      C
 CH²/    CH² — CO — CH        ──→        CH²/  \C — CO — CH³
 CH²\    /CH²                            CH²\   /CH²
      CH²                                     CH²
```

L'undécanedione-3-9 traitée de la même façon ne s'est pas cyclisée ; à chaud il se produit des résines Les dicétones η ne se cyclisent pas, c'est ce qui a lieu avec la duodécanedione-2-9.

— Sur les hybrides d'orges et la loi de Mendel. Note de M. Blaringhem.

— Immunité naturelle des serpents contre les venins de Batraciens et en particulier contre la Salamandrine. Note de Mme M. Phisalix.

— Incoagulabilité du sang consécutive à l'ablation du foie chez la grenouille. Note de MM. Doyon et Cl. Gautier.

— Sur un procédé de coloration de la myéline des fibres nerveuses périphériques et sur certaines analogies de réactions microchimiques de la myéline avec les mitochondries. Note de M. Cl. Regaud.

Cette méthode consiste :

1° Dans une fixation des pièces par le formol avec chromage simultané ou successif ;

2° Une coloration des coupes (qui doivent être très minces 5 μ) par l'hématoxylique ferrique.

— Constatation du *Treponema pallidum* dans le liquide céphalo-rachidien au cours de la syphilis acquise des centres nerveux. Note de MM. E. Gaucher et Pierre Merle.

— Sur l'activité thérapeutique de la d'Arsonvalisation. Note de M. Doumer.

— Infection générale expérimentale avec localisation hépatique. Note de M. Le Play.

— De l'orientation chez les Patelles. Note de M. Georges Bohn.

— Sur les cochenilles du midi de la France et de la Corse. Note de M. Paul Marchal.

— Sur un nouveau genre de Zeidés. Note de M. A. Cligny.

— Sur la composition de l'Eocène inférieur dans le sud et le centre de la Tunisie et de l'Algérie. Note de M. J. Roussel.

— Sur l'escarpement crétacé du Sud-Ouest du bassin de Paris. Note de M. Jules Welsch.

— Sur l'âge des calcaires primaires des Pyrénées-Orientales. Note de M. O. Mengel.

— Note sur le Crétacé supérieur du bassin de la Seybouse et des hautes plaines limitrophes (Algérie) par M. J. Blayac.

— Analyse de fonds sous-marins arctiques. Note de M. J. Thoulet.

— Etude lithologique des fonds de l'étang de Thau. Note de M. Sudry.

— M. Ch. Gautier adresse une note. *Sur le traitement des maladies microbiennes par l'emploi des radiations émises par les tubes à mercure.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 3 mars 1909.

1. *Nécrologie.* — Frédéric-Emmanuel Stork.

Le secrétaire annonce la mort de M. Frédéric-Emmanuel Storck, ancien chimiste, directeur de la manufacture Prag-Smichow, membre de la Société industrielle de Mulhouse, bien connu de tous ceux qui s'occupent de la fabrication d'indienne.

2. *Fixation des colorants « Janus » sur coton, au moyen du sulfocyanate de potassium. Formation de laques se fixant, soit à l'albumine, soit avec acétate de chrome + acétate de magnésium* Pli cacheté N° 1021, J. Kœnigsberg, du 28 mars 1898. Rapport de M. Demant. — Le rapporteur conclut au dépôt du pli aux archives.

Rapport de M. Demant :

Mulhouse, le 23 février 1909.

« Dans sa séance du 6 janvier 1909, le comité de chimie a bien voulu me charger de l'examen du « pli n° 1021, du 28 mars 1898, déposé par M. J. Kœnigsberg.

« Je puis confirmer l'observation de l'auteur concernant la précipitation des couleurs Janus par les « sulfocyanures de potassium, calcium, etc. On obtient en effet, des laques insolubles, mais seulement « tant qu'il y a du sulfocyanure en présence ; en lavant à l'eau, le précipité se redissout un peu à « froid. Par contre, la laque débarrassée de l'excès de sulfocyanure est très facilement soluble à chaud.

« Ces faits sont confirmés quand on passe le tissu teint en colorant Janus dans une solution de sul- « focyanure de potassium. Deux échantillons, dont l'un seulement a été passé après teinture en sulfo- « cyanure, lavés ensemble à grande eau, n'ont pas donné de différence appréciable comme nuance et « solidité au savon.

« Les laques imprimées à l'albumine ou à l'acétate de chrome, selon la formule de l'auteur, ne sont « pas vives et d'une solidité bien faible.

« Ce procédé offre peu d'intérêt et je crois devoir proposer le dépôt du pli de M. Kœnigsberg aux « archives. »

3. *Enlevage rouge de nitrosamine sur bleu indigo cuvé. Réclamation de priorité de M. Justin Mueller, concernant les plis cachetés Schweitzer-Ebersol et Dziewonski-Stephan.* — Lettre de M. C. Favre :

Lœrrach, 18 février 1909.

« J'ai examiné la réclamation de priorité de M. Justin Mueller et ai constaté, en effet, que son tra- « vail du 7 octobre 1907 m'avait échappé. Lar priorité pour les enlevages rouge de nitrosamine sur in- « digo lui revient par conséquent.

« Cette priorité ne lui revient pas pour l'article de MM. Dziewonski et Stephan qui remplacent la « nitrosamine de la paranitraniline par celle de la paranitro-orthoanisidine.

« Je vous propose. par conséquent, Messieurs, de publier cette lettre au procès-verbal. »

4. *Colorants azoïques découpés sur fibre.* Pli cacheté N° 994, du 7 août 1897, de MM. H. Alt et Ed. Culmann. — L'auteur imprime une couleur composée de paranitraniline et de β-naphtol et d'acide et passe dans une solution bouillante de nitrite de soude. Un échantillon annexé au pli offre l'association du rouge de paranitraniline et du vert de dinitrosorésorcine au fer, obtenu par un mélange de dinitro- sorésorcine, de sulfate de fer et d'acide tartrique.

L'examen de ce pli est remis à M. Battegay.

5. *Colorants et corps divers dérivés de l'anhydrobase obtenue par l'action de la formaldéhyde sur la phénylmétatoluylènediamine.* Plis cachetés N°s 1017 et 1025, des 17 février et 31 mars 1898, de MM. Henri Terrisse et Georges Darier. — Corps obtenus : des dérivés du diphénylméthane et triphénylméthane ; un colorant teignant comme la phosphine ; des amidoacridines ; colorant dérivé de l'acridine ; série d'imides mixtes de la série du benzène et de la naphtaline.

Le renvoi à M. Nœlting de l'examen de ces plis est voté.

6. *Nigrisine. Sa synthèse sur le tissu.* Pli cacheté N° 1027, du 16 mars 1898, de M. J. Brandt. — La couleur d'impression renferme :

Chlorhydrate de nitrosodimétylaniline..	100	Tannin	150
Eau	1000	Eau	800
Epaississant amidon adragante	2500		

Vaporiser trois minutes : passage en émétique et craie, savonnage. Par plaquage d'une couleur ana- logue on obtient un gris uni.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Federmann.

7. *Enlevage au sel d'étain sur gris uni de nigrisine générée sur fibre.* Pli cacheté N° 1027, du 16 mars 1898, de M. J. Brandt. — L'auteur obtient des enlevages sur gris de nigrisine uni par une couleur au sel d'étain.

Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Federmann.

8. *Enlevage blanc et de couleur sur fond mode de dinitrosorésorcine au chrome au moyen de sulfites al- calins ou de chlorate-prussiate.* Pli cacheté, du 2 décembre 1897, de M. Félix Binder. Rapport de M. Edm. Bourcart. — Le rapporteur a examiné le pli cacheté N° 1005, du 2 décembre 1897, déposé à la Société industrielle par M. Félix Binder, et propose son impression au Bulletin, ainsi que celle de son rapport.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1909) du tome XXIII (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

FÉVRIER 1909. — 806e Livraison.

Chimie analytique appliquée.

Corps gras.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Brevets pris à Washington.

MARS 1909. — 807e Livraison.

Alcaloïdes.

Grande industrie chimique.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Rouen.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'Office de Berlin.*

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets français.*

B. — *Brevets pris à Berlin.*

MAI 1909. — 809e Livraison.

Fermentations.

Eclairage. — Combustible.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des Brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

